

Universidade Federal de Sergipe  
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa  
Núcleo de Pós-Graduação em Física



Tese de Doutorado

Estudo do sistema  $\text{Sr}_{1-a-b}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_a\text{Dy}_b$  sinterizado a laser e a vácuo

Por

David Vieira Sampaio

Fevereiro de 2016

Universidade Federal de Sergipe

Cidade Universitária "Prof. José Aloísio Campos"

São Cristóvão – SE – Brasil

# Estudo do sistema $\text{Sr}_{1-a-b}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_a\text{Dy}_b$ sinterizado a laser e a vácuo

David Vieira Sampaio

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Ronaldo Santos da Silva

Co-orientador: Dr. John Ballato

**São Cristóvão**

**2016**

“A força não vem da vitória. Seus esforços desenvolvem suas forças. Quando você enfrenta dificuldades e não decide se entregar, isso é força. ”

**Arnold Schwarzenegger.**

Dedico este trabalho a meus pais, Raimunda e Franklin, irmãos Sara e Delano, sobrinhos Ito, Marco e Davi. Em especial a minha noiva Idália pela sua presença e apoio!



## **Agradecimentos**

Não há como citar a todos que colaboraram durante esta caminhada, de forma direta ou indiretamente. Porém, reconheço que este trabalho só foi possível devido a um imenso esforço de um grande conjunto de pessoas.

Gostaria de citar algumas das pessoas que foram, com certeza, indispensáveis para essa realização, como por exemplo, meus pais, que deram a oportunidade do surgimento de pesquisador.

Agradeço a meus irmãos Sara e Delano pelo eterno apoio, sempre estando ao meu lado e dando conselhos importantes.

Agradeço a minha noiva Idalia que desde o início dessa caminhada, quando nos conhecemos, deu todo apoio e me ajudou a superar as adversidades encontradas.

Agradeço ao meu Orientador Ronaldo por toda a paciência, profissionalismo e sem dúvidas conselhos nesses anos de convivência. Claro que não poderia deixar de agradecer também a sua esposa Enalda que me recebeu de braços abertos e me aturou todo esse tempo.

À todos os amigos de infância que sempre me fortalecem e aos amigos da EPS que só me apoiam.

Aos professores, principalmente do DFI, que colaboraram para o pesquisador que aqui se forma. Em especial professores Mário, Zélia, Joatan e Marcos Vinícius, referências para mim.

Ao professor John Ballato, da Universidade de Clemson, pela oportunidade e confiança que depositou em mim.

Ao professor Luiz, também da Universidade de Clemson, pela grande receptividade e pelos diversos conselhos.

Aos Amigos e Colegas do DFI que sempre me apoiaram nesta caminhada, todos muito importantes, uma segunda família.

Aos amigos construí durante os estágio sanduíche, fundamentais nesta etapa.

À Universidade Federal de Sergipe pela oportunidade de realizar os estudos e poder ter uma formação de qualidade.

Ao CNPq, CAPES e FAPITEC cujo o apoio foi indispensável.

## ***Produção acadêmica no período***

### **Relacionados com a tese:**

**Sampaio, D.V.**, Souza, N.R.S., Santos, J.C.A., Silva, D.C., Fonseca, E.J.S., Kucera, C., Faugas, B., Ballato, J., Silva, R.S., “Translucent and persistent luminescent SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>+Dy<sup>3+</sup> ceramics”, *Ceram. Int.*, v. 42, p. 4306-4312, 2015.

Silva, R.S., Silva, R.S., **Sampaio, D.V.**, Santos, J.C., Jesus, L.M., Silva, M.S., Souza, N.R.S., Oliveira, T.C., “Processo de redução iônica em materiais cerâmicos óxidos sem a utilização de atmosfera redutora por meio da técnica de sinterização a laser”, Instituição de registro NPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial

### **Outros trabalhos:**

**Sampaio, D V**, Santos, J C A, Rezende, M V dos S, VALERIO, M E G, SILVA, R S, “Influence of calcium substitution on defect disorder in barium titanate by atomistic simulation”, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. (Print)*, v. 24, p. 015001, 2016.

Santos, J.C.A., Silva, E.P., **Sampaio, D. V.**, Souza, N.R.S., ALVES, Y.G.S., SILVA, R. S. “Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics”, *Mater. Lett. (General ed.)*, v. 160, p. 456-458, 2016.

Silva, M.S., Souza, S.T., **Sampaio, D.V.**, Santos, J.C.A., Fonseca, E.J.S., Silva, R.S., “Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR laser sintered ceramic”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press 2016.

Jesus, L.M., dos Santos, J.C.A., **Sampaio, D.V.**, Barbosa, L.B., Silva, R.S., M’PEKO, J.-C., “Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> electroceramics: (micro)structures, phase development and dielectric properties”, *J. Alloys Compd.*, v. 654, p. 482-490, 2015.

## *Resumo*

No presente trabalho pós de aluminato de estrôncio ( $\text{Sr}_{1-a-b}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_a\text{Dy}_b$ ) com diversas concentrações de dopantes foram preparados utilizando o método Pechini. Todas as composições apresentaram fase cristalina desejada quando calcinadas a  $800^\circ\text{C}$ . Para a obtenção das cerâmicas luminescentes foram escolhidas três metodologias distintas de sinterização. Inicialmente foi utilizado o método de sinterização a laser, que tem como fonte de aquecimento um laser de  $\text{CO}_2$ . Este método proporcionou a obtenção de cerâmicas densas com boa transmitância óptica, chegando a 40% na região visível. Também foi observado que durante o processamento a laser mesmo sem controle de atmosfera ocorreu a redução do európio III para a valência II, condição exigida para a obtenção da luminescência persistente no aluminato de estrôncio. Outro método de sinterização utilizado foi em forno resistivo com ambiente a vácuo. Durante esse processamento foram obtidas cerâmicas com propriedades microestruturais inferiores às anteriores, porém de acordo com os resultados de XANES foi observada uma redução mais eficiente do európio neste caso. Também foi realizado um tratamento em forno a vácuo de cerâmicas previamente sinterizadas a laser. Estas apresentaram uma microestrutura bem definida e elevada eficiência na redução do európio. Realizando medidas de XANES, EDS e MEV foi possível estudar o processo de redução do európio no sistema, apresentando as possíveis equações de defeitos que governam esse processo. Também foi encontrada uma dependência do processo de redução com a concentração dos dopantes, principalmente de Dy. As características luminescentes das cerâmicas foram estudadas através de medidas de fotoluminescência e tempo de luminescência, analisando principalmente dois fatores: i) Influência da metodologia de processamento; ii) influência da concentração de dopantes. Os resultados mostraram que a propriedade fotoluminescente apresenta forte influência da concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  presente no material enquanto que a propriedade de luminescência persistente apresenta maior influência da concentração de Dy. Por fim foi montado um esquema ilustrativo que descreve o modelo de luminescência persistente para o aluminato de estrôncio.

## *Abstract*

In the present work strontium aluminate powders ( $\text{Sr}_{1-a-b}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_a\text{Dy}_b$ ) with different dopant concentrations were prepared by Pechini's method. All compositions presented the expected crystalline phase when calcined at  $800^\circ\text{C}$ . Three distinct methodologies were employed to obtain the luminescent ceramics. The first one was the laser sintering method, where a  $\text{CO}_2$  laser is the heating source for sintering. Translucent ceramics were obtained using this sintering method, with 40% of transmittance in visible region. Even without controlling atmosphere, it was possible to reduce the Eu ion from valence III to II during this process, a necessary condition to achieve the persistent luminescence property in strontium aluminate. The other sintering method was vacuum sintering. This method didn't provide well defined a microstructure, and presenting high porosity been opaque. Nevertheless, XANES results showed a more efficient reduction process in this case. A third methodology used was a vacuum treatment of previously laser-sintered ceramics. These samples presented a well-defined microstructure and high Eu reduction rate. Performing MEV, EDS and XANES measurements it was possible study the reduction process of Eu in the strontium aluminate and suggest some defect equations that describe this process. It was also observed that this reduction process depends on the Dy content and the used method. To characterize the luminescent properties of the samples were used photoluminescence and lifetime measurements. Two main influences were investigated: i) the sintering method; ii) the dopant concentration. The results showed that the photoluminescence is highly influenced by the  $\text{Eu}^{2+}$  concentration, and the persistent luminescence is more influenced by the Dy concentration. Finally it was created an illustrative scheme that describes the persistent luminescence in the strontium aluminate.

## *Índice*

Produção acadêmica no período .....	vi
Resumo .....	vii
Abstract.....	viii
Lista de Figuras .....	xi
Lista de tabelas .....	xv
CAPÍTULO 1 – Introdução e objetivos.....	1
1.1    Introdução e Objetivos.....	2
CAPÍTULO 2 – Revisão bibliográfica .....	5
2.1    Luminescência e luminescência persistente (Modelos).....	6
2.2    O estado da arte do $\text{Sr}_{1-a-b}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_a\text{Dy}_b$ .....	11
2.3    Sinterização.....	14
2.4    Processo de redução do $\text{Eu}^{3+}$ no sistema $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ .....	17
CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos .....	20
3.1    Método de síntese .....	21
3.2    Análise térmica diferencial e termogravimetria.....	23
3.3    Sinterização.....	24
3.4    Difratometria de raios X .....	27
3.5    Microscopia eletrônica de varredura.....	28
3.6    Medidas ópticas .....	29
3.7    Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) .....	29
CAPÍTULO 4 – Resultados e discussões .....	33
4.1    Síntese dos pós.....	34
4.2    Sinterização.....	38
4.2.1    Sinterização a laser .....	38
4.2.2    Sinterização a vácuo .....	45

4.2.3	Tratamento a vácuo das amostras sinterizadas a laser.....	47
4.2.4	Conclusões parciais .....	50
4.3	- Estudo do processo de redução do $\text{Eu}^{3+}$ no $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .....	51
4.3.1	- Caracterização do estado de valência do Eu .....	51
4.3.2	Proposta de modelo para o processo de redução do $\text{Eu}^{3+}$ no $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .....	54
4.3.3	Conclusões parciais .....	57
4.4	Caracterização fotoluminescente .....	58
4.4.1	Espectro fotoluminescente da amostra SAED2_1L .....	58
4.4.2	Influência das condições de processamento .....	60
4.4.3	Influência da concentração dos dopantes .....	64
4.4.4	Conclusões parciais .....	71
4.5	Estudo da luminescência persistente.....	72
4.5.1	Curva de decaimento luminescente .....	72
4.5.2	Influência das condições de processamento .....	73
4.5.3	Influência da concentração dos dopantes .....	74
4.5.4	Modelo para a luminescência persistente no SAED.....	77
4.5.5	Conclusões parciais .....	79
CAPÍTULO 5 – Conclusões .....		80
5.1	Conclusões .....	81
CAPÍTULO 6 – Referências bibliográficas.....		83
6.1	Referências: .....	84
Anexo I – Produção acadêmica no período .....		89

## *Lista de Figuras*

Figura 1.1 - Exemplos de aplicações de materiais que apresentam luminescência persistente.....	2
Figura 2.1 – Curva típica de decaimento luminescente durante o processo de luminescência persistente, mostrando os processos de carregamento e descarregamento. ....	7
Figura 2.2 - Diagrama ilustrativo do modelo proposto por Clabau et al. (2005) para a luminescência persistente no $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{RE}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ .....	9
Figura 2.3 – Esquema ilustrativo do modelo proposto por Brito et al. (2012) para o fenômeno de luminescência persistente no $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Eu}^{2+}$ .....	10
Figura 2.4 – Citações no <i>Scopus</i> do artigo de Matsuzawa et al. (1996). Dados coletados em Novembro de 2015. ....	11
Figura 2.5 - Estrutura monoclinica do $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ à temperatura ambiente. ....	13
Figura 2.6 – Ilustração dos fenômenos básicos durante um processo de sinterização (Kang, 2005). ....	14
Figura 2.7 – Curva esquemática de densificação de um pó compactado em função do tempo de sinterização. ....	15
Figura 2.8 – Processo esquemático da geração da luz no laser de $\text{CO}_2$ (Viscovini, 2000). ....	16
Figura 3.1 –Esquema ilustrativo do princípio do método Pechini (Silva, 2006).....	21
Figura 3.2 - Fluxograma do processo de produção dos materiais. ....	23
Figura 3.3 – Curva ilustrativa das possíveis reações em uma medida de DTA. ....	24
Figura 3.4 – (a) Programa de temperatura utilizado na sinterização a vácuo; (b) Aparato experimental utilizado para a sinterização a laser; (c) Curva exemplificando a rampa do processo de sinterização a laser. ....	25
Figura 3.5 - Medida de temperatura durante a sinterização a laser, mostrando a alta temperatura atingida e alta velocidade de processamento.....	26
Figura 3.6 – Figura ilustrativa para demonstração da lei de Bragg.....	27
Figura 3.7 - Espectro de XAFS do FeO identificando as regiões de XANES e EXAFS (Newville, 2004). ....	31
Figura 3.8 –Espectros de XANES para os padrões de $\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) e $\text{Eu}^{2+}$ ( $\text{EuS}$ ) utilizados como referência no presente trabalho.....	32

Figura 4.1 - Análise térmica (DTA/TG) da solução precursora do SAED2_1 após secagem a 100 °C/24h (a). Análise térmica (DTA/TG) do pó pré-calcinado, ressaltando a região de cristalização de fase (b).....	34
Figura 4.2 - Difratoograma de raios X do SAED01 calcinado em diferentes temperaturas no forno convencional mostrando o processo de formação das fases. ....	36
Figura 4.3 - Difratoograma de raios X de: (a) SAED2_1 em diversas temperaturas, mostrando o surgimento da fase $\text{LnAlO}_3$ ; (b) Dependência da intensidade do pico da fase $\text{LnAlO}_3$ com a concentração dos dopantes. ....	37
Figura 4.4 – Imagens de MEV (modo SE) da superfície das cerâmicas de SAED2_1L sinterizadas a laser com patamar de 2,5 $\text{W/mm}^2$ por 30s (a) centro (b) borda (Souza, 2014).....	39
Figura 4.5 – Imagens de MEV (modo SE) da superfície da cerâmica de SAED2_1L sinterizada a laser com aumento da densidade de potência de patamar para $P_{\text{max}} = 3,5 \text{ W/mm}^2$ por 30s. (a) centro e (b) borda.....	39
Figura 4.6 – Imagens de MEV (modo SE) das superfícies fraturadas das cerâmicas de SAED2_1L sinterizadas a $P_{\text{max}} = 3,5 \text{ W/mm}^2$ por 30s, com diferentes espessuras. (a) 0,7 mm e (b) 1 mm. As imagens foram feitas no centro da cerâmica. ....	40
Figura 4.7 – Imagens de MEV (modo SE) da cerâmica sinterizada na base rebaixada a 3.10 $\text{W/mm}^2$ por 30s (a) centro, (b) borda mostrando a boa homogeneidade da amostra. ....	41
Figura 4.8 - Difratoogramas para diversas concentrações sinterizadas no laser evidenciando a fase espúria $\text{LnAlO}_3$ e sua dependência com a concentração.....	42
Figura 4.9 – Imagem de MEV (modo BSE) e EDS em mapa e linha da amostra SAED2_1L mostrando a segregação de fase rica em Eu e Dy na região de contorno de grão. ....	43
Figura 4.10 – Imagem de MEV (modo BSE) e EDS em mapa das amostras SAED1_05L (a) e SAED05_1L (b) evidenciado a segregação de fase rica em Eu e Dy no contorno de grão. ....	43
Figura 4.11 – Imagem de MEV (modo BSE) e EDS em linha da amostra SAED01L, mostrando que não há segregação dos dopantes na região de contorno de grão.....	44
Figura 4.12 – Curva de transmitância da cerâmica SAED2_1L com espessura de 0,5 mm. Em detalhe é apresentada uma fotografia da cerâmica na qual é possível ler os caracteres UFS através da amostra. ....	44



Figura 4.13 – Imagem de MEV (modo BSE) da amostra SAED2_1V mostrando o alto índice de porosidade (a) e a segregação de Dy destacando o espectro de EDS, e o EDS em linha na região de contorno (b). .....	45
Figura 4.14 – Imagens de MEV (modo BSE) das cerâmicas SAED01_2V (a) e SAED2_01V (b) mostrando a segregação em (a) que não existe em (b). .....	46
Figura 4.15 – Dfratogramas do SAED2_1V e SAED01_2V, mostrando o surgimento da fase espúria relacionada ao Dy. ....	47
Figura 4.16 - Imagens de MEV (modo BSE) e EDS das amostras SAED2_01L (a) e SAED2_01LFv (b) comparando a segregação antes e depois do tratamento em vácuo. ....	48
Figura 4.17 – - Imagens de MEV (modo BSE) e EDS das amostras SAED01_2L (a) e SAED01_2LV (b) comparando a segregação antes e depois do tratamento em vácuo. ....	49
Figura 4.18 –Imagem de MEV (modo BSE) e EDS da amostra SAED2_1LV mostrando a segregação de Dy após o tratamento em vácuo. ....	49
Figura 4.19 – Espectro de absorção de raios X na região de XANES da amostra SAED2_1L e dos padrões EuS ( $\text{Eu}^{2+}$ ) e $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ( $\text{Eu}^{3+}$ ). ....	51
Figura 4.20 – Espectros de XAS na região de XANES de todas as cerâmicas estudadas. Em todas as figuras estão indicados os picos referentes às absorções do $\text{Eu}^{2+}$ e do $\text{Eu}^{3+}$ (a) Sinterizadas a laser; (b) Sinterizadas em forno sob vácuo; (c) Sinterizadas a laser e tratadas termicamente em vácuo. ....	53
Figura 4.21 – Gráfico da intensidade relativa $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$ em função da concentração de Dy para cada um dos métodos de sinterização estudados, ressaltando a diminuição da quantidade relativa de $\text{Eu}^{2+}$ com o aumento da concentração de Dy. ....	54
Figura 4.22 – (a) Espectro 3D (Excitação X Emissão X Intensidade) do SAED2_1L. (b) Espectros de excitação mostrando a influência da luminescência persistente no espectro de excitação. ....	59
Figura 4.23 - Espectro de excitação com emissão em 514 nm, e espectro de emissão com excitação em 365 nm do SAED2_1L, mostrando o perfil característico do $\text{Eu}^{2+}$ nesta matriz. ....	60
Figura 4.24 – Espectros de emissão com excitação em 365 nm (a e b) e 280 nm (c e d) para as amostras SAED1 (a e c) e SAED01 (b e d) comparando os diferentes processamentos. ....	61
Figura 4.25 – Curva de emissão com excitação em 280nm subtraído o sinal referente a banda do $\text{Eu}^{2+}$ para a amostra SAED01L. ....	62

Figura 4.26 – Modificações no espectros de excitação com emissão em 514nm que está relacionado com a quantidade de $\text{Eu}^{2+}$ presente nas amostras, SAED1 (a) e SAED01 (b). Na fotografia (a) está mostrada a mudança de coloração de acordo como processamento utilizado. ....	64
Figura 4.27 – Espectros de emissão excitados a 365 nm para diversas composições estudadas: (a) Laser – L, (b) Forno a vácuo – V (c) Laser e forno a vácuo - LV.....	65
Figura 4.28 – Espectros de emissão com excitação em 280nm para as diversas concentrações das amostras L(a), Fv(b) e LFv(c). Cada espectro ressaltando a principal alteração gerada devido as diferentes concentrações. ....	68
Figura 4.29 – Espectro de excitação das amostras L (a), V (b) e LV (c), mostrando a dependência do espectro com a concentração de $\text{Eu}^{2+}$ para cada método.....	69
Figura 4.30 – Medida de transmitância difusa mostrando maior absorção na região abaixo de 500nm para a amostra com mais alta concentração.....	70
Figura 4.31 – Medida de intensidade luminescente em função da concentração de Eu.	71
Figura 4.32 – Curva do processo de luminescência persistente da amostra SAED2_1L, com fotografias em tempos distintos da medida (0 e 5min) e detalhe mostrando o carregamento da amostra.....	72
Figura 4.33 – Influência dos diferentes métodos na luminescência persistente. (a) SAED2_1; (b) SAED01. ....	74
Figura 4.34 – Medidas de tempo de luminescência para as principais concentrações sinterizadas a laser (a), laser-vácuo (b) e forno a vácuo (b). ....	76
Figura 4.35 –Comparação entre as amostras SAED01LFv e SAED2_01 LFv.....	77
Figura 4.36 – Modelo ilustrativo do processo de luminescência persistente utilizado no presente trabalho.....	78

## ***Lista de tabelas***

Tabela 3-1 – Composições químicas e condições de sinterização dos materiais presentes no trabalho. ....	22
---	----

# ***1 CAPÍTULO 1 – Introdução e objetivos***

## 1.1 Introdução e Objetivos

Materiais que apresentam propriedade de emissão de luz por um longo período de tempo, mesmo após cessada a excitação, atraem a curiosidade de cientistas há muito tempo. O primeiro relato científico desta propriedade vem da descoberta da pedra de Bologna no início do século XVII. Hoje sabe-se que ela apresenta esta característica devido impurezas monovalentes de cobre em sua composição de BaS (Latusaari et al., 2012).

A primeira aplicação comercial deste tipo de material veio há cerca de 100 anos, com a descoberta do ZnS:Cu. Entretanto, ele apresenta uma extrema sensibilidade à umidade, o que torna sua aplicação bastante restrita (Brito et al., 2012). Por um longo período de tempo essa área de pesquisa pareceu estar estagnada. Somente no final dos anos 90, após a descoberta da luminescência persistente nos aluminatos de estrôncio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) e de cálcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) dopados com terra rara, é que houve um grande interesse científico e tecnológico por essa classe de materiais (Matsuzawa et al., 1996). Esses materiais apresentam uma ampla gama de aplicações, onde a mais direta e comum é na utilização para artigos de decoração e equipamentos de sinalização, como por exemplo, sinais de trânsito, sinais de emergência, roupas de segurança, sinalização de perigo e etc (Clabau et al., 2005). Na Figura 1.1 são ilustradas algumas destas aplicações.

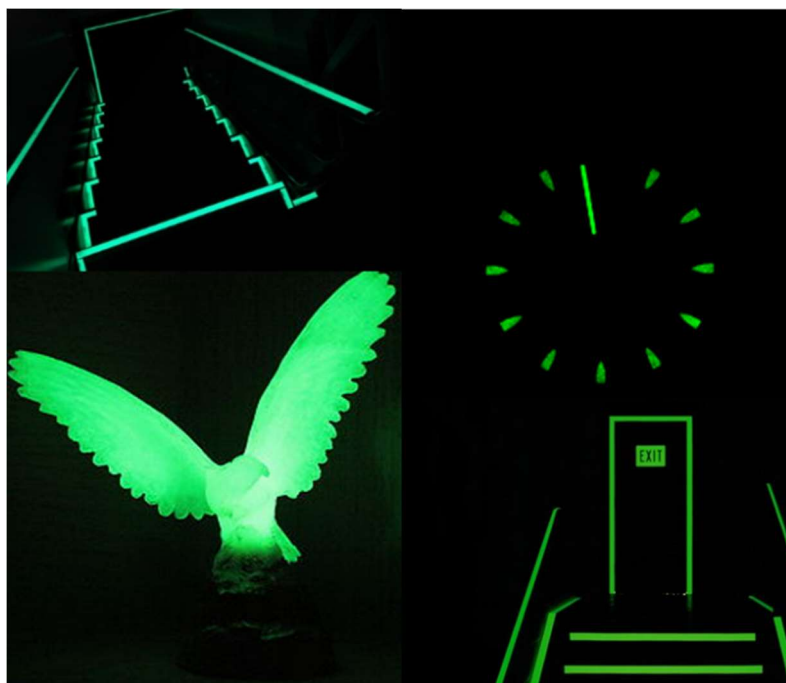


Figura 1.1 - Exemplos de aplicações de materiais que apresentam luminescência persistente.

Apesar de atualmente existirem diversos materiais que apresentam a luminescência persistente, os que mostram melhor resultado são os ativados pela presença do  $\text{Eu}^{2+}$

(Eeckhout et al, 2010; Ju et al, 2014). Entretanto, a condição de redução do európio é tida como uma desvantagem, já que necessita de um controle especial durante a produção. Além disso, o processo de luminescência persistente não é bem entendido na literatura e diversos modelos com interpretações distintas têm sido propostos. Em particular o entendimento mais aprofundado da estrutura de defeitos poderá permitir o aumento da eficiência luminescente, permitindo dessa forma propor até novas aplicações.

Diversos métodos de produção e condições de síntese dos aluminatos vêm sendo apresentados na literatura. O mais utilizado convencionalmente é o método da Reação de estado sólido. Entretanto, este possui algumas desvantagens, como a necessidade de altas temperaturas de calcinação e baixo grau de homogeneização dificultando a incorporação de dopantes. Com o objetivo de contornar esses problemas outros processos de síntese têm sido desenvolvidos, baseados tanto em princípios físicos, a exemplo do método de combustão (Mothudi et al., 2009) e hidrotermal (Xiao et al., 2010b), como em princípios químicos, a exemplo do Sol-gel (Peng et al., 2004) e Pechini (Segal, 1997; Chen et al., 2011). Apesar disso, muitos dos métodos aplicados em escala de laboratório apresentam pouco potencial do ponto de vista prático. Isso ocorre devido a algumas dificuldades, como por exemplo, reagentes de alto custo (e.g., alcóxidos metálicos para o Sol-gel) e condições especiais de processamento. Um método que consegue contornar essa problemática é o método Pechini, que apresenta as vantagens de um método químico, como boa homogeneidade dos íons, baixas temperaturas de síntese e alto grau de pureza, não requer condições especiais de processamento e ainda utiliza reagentes simples como ácido cítrico, etileno glicol, nitratos e/ou cloretos (Tai & Lessing, 1992). Por todos esses motivos, o método Pechini geralmente com alguma variação, vem sendo aplicado na produção dos aluminatos e vem apresentando bons resultados (Chen et al., 2011; Gülgün et al., 1994; Choi e Hong, 2010; Gaki et al., 2007; Wiglusz et al., 2011; Qiu et al., 2007).

Adicionalmente, quando se deseja obter um corpo compacto e denso é preciso submeter o pó obtido a um processo de compactação e posterior sinterização para alcançar boa rigidez mecânica. Para isso convencionalmente utiliza-se o aquecimento em um forno resistivo, entretanto métodos não convencionais vêm sendo utilizados cada vez com maior frequência. Dentre eles, um método que tem apresentado resultados promissores é o de Sinterização a laser (Silva & Hernandez, 2006; Macedo et al., 2004; Jesus et al. 2016). Nesse processo, um laser de CO<sub>2</sub> é utilizado como principal fonte de aquecimento. As principais vantagens deste método são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de

elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000 °C/min); a não utilização de cadinhos, diminuindo assim o risco de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão (Oliveira et al, 2014; Santos et al., 2015). Adicionalmente, algumas modificações nas propriedades físicas têm sido reportadas na Literatura devido a utilização do laser de CO<sub>2</sub> no processamento de diversos materiais. No Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Macedo et al., 2004) por exemplo, foi observado que as cerâmicas tratadas a laser apresentaram um maior grau de transparência e melhor eficiência de cintilação quando comparadas com as cerâmicas sinterizadas convencionalmente em forno elétrico. Já Santos et al., 2015 mostraram a obtenção de cerâmicas com tamanho de grão nanométrico a partir da utilização da sinterização a laser.

Outro método não convencional porém mais difundido é a sinterização a vácuo. Nesse processo, utiliza-se geralmente um forno convencional acoplado a um sistema que fornece a evacuação do ambiente sinterizante. Este processo faz com que o aprisionamento de gases provenientes da atmosfera ou mesmo da sinterização seja dificultado, amenizando um fator relevante na produção de cerâmicas transparentes (Rahaman, 2007; Zhang et al., 2015; Zhou et al., 2013). Além disso, uma outra vantagem encontrada nesta técnica é que este tipo de atmosfera é altamente redutora, proporcionando um ambiente apropriado para o processo de redução do Eu<sup>3+</sup>, que é de suma importância para a obtenção da luminescência persistente no SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:EuDy.

Portanto, no presente trabalho tem-se como objetivos produzir e estudar cerâmicas de aluminato de estrôncio que apresentam a propriedade de luminescência persistente, utilizando dois métodos não convencionais, a sinterização a laser e a sinterização à vácuo. Além disso, será investigada a influência da atmosfera e da concentração dos dopantes (Eu, Dy), tanto nas propriedades luminescentes quanto no processo de redução do Eu.

## ***2 CAPÍTULO 2 – Revisão bibliográfica***



## 2.1 Luminescência e luminescência persistente (Modelos)

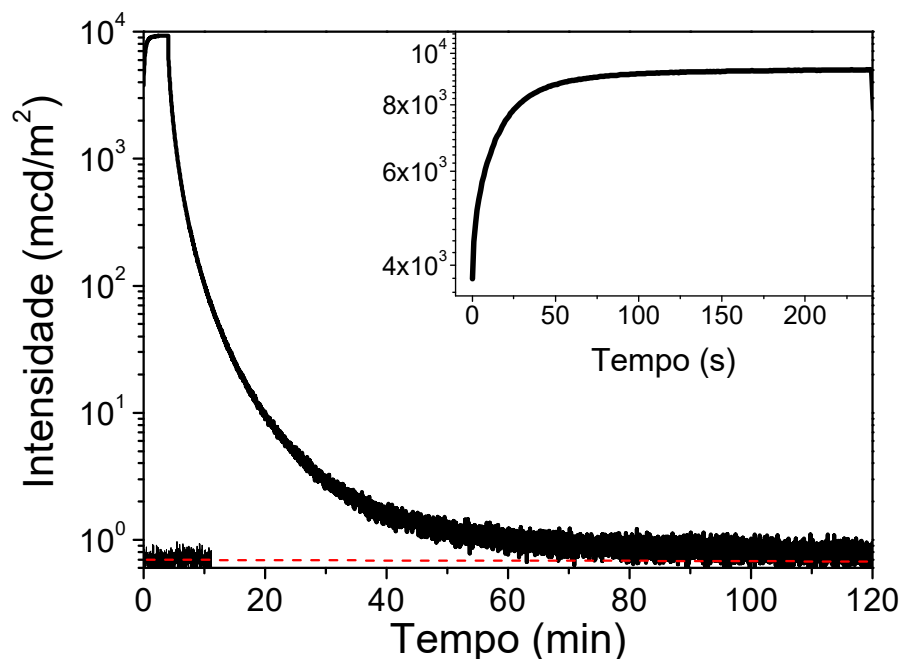
Luminescência pode ser interpretada como a emissão de radiação, geralmente visível, ultravioleta ou infravermelho, devido a algum estímulo prévio (Nichols 1906; McKeever 1983). É importante, no entanto, diferenciá-la da radiação de corpo negro, que é a emissão de radiação devido a temperatura de um corpo e que se repete sem a necessidade de estimulação prévia. A luminescência pode ser classificada a depender do tipo de estímulo responsável pelo fenômeno. Por exemplo, o mais comum é a *fotoluminescência* cujo estímulo é por meio de fótons de luz visível ou ultravioleta, também existe a *Quimoluminescência*, cuja emissão de luz é estimulada por reações químicas, a *termoluminescência*, cuja emissão de luz se dá por estímulo térmico, dentre outras. Tratando-se de física do estado sólido, um material luminescente pode ser classificado como um sólido que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética (Blasse et al., 1994). No presente trabalho serão tratados materiais que apresentam fenômenos associados à fotoluminescência e à termoluminescência.

A depender da resposta temporal do sistema pode-se ainda subdividir a luminescência em algumas categorias. Porém, esta subdivisão às vezes leva à confusão entre os fenômenos. Por exemplo, Mackeever (1983) define uma subdivisão da luminescência, que depende do tempo de decaimento  $\tau_c$  após cessada a excitação, em fluorescência e fosforescência. De acordo com o autor, a fluorescência ocorre quando  $\tau_c < 10^{-8}$ s e a fosforescência quando  $\tau_c > 10^{-8}$ s, além disso a fluorescência é um fenômeno independente da temperatura, enquanto que na fosforescência existe uma dependência. Já de acordo com Blasse et al. (1994), esta subdivisão é dada em três partes. Fluorescência é quando a transição é permitida por spin ( $\Delta S = 0$ ), e conseqüentemente muito rápida. Fosforescência é quando a transição é proibida por spin ( $\Delta S = 1$ ) e portanto mais lenta. Existindo ainda o que ele chama de *afterglow*, que é a emissão fluorescente ou fosforescente após processos de armadilhamento de elétrons ou buracos.

Mais recentemente, autores propuseram mais uma divisão. Considerando essa subdivisão utilizada por Blasse et al. (1994). Nessa nova proposta divide-se o fenômeno de *afterglow* em mais um outro, a luminescência persistente que seria um tipo particular de *afterglow*. Na luminescência persistente, a intensidade da luminescência gerada pelo processo de recombinação após cessada a excitação deve atingir um valor de 0,32 mCd/m<sup>2</sup> após um período de tempo poucas horas e à temperatura ambiente (Brito et al., 2012). Entretanto, trabalhos usam o termo luminescência persistente mesmo para materiais que

apresentam esta intensidade luminescente por apenas alguns minutos após cessada a excitação (Eeckhout et al., 2011). O valor de  $0.32 \text{ mCd/m}^2$  não é aleatório, ele corresponde a 100 vezes o limite mínimo da percepção do olho humano adaptado ao escuro (Brito et al., 2012). No presente projeto será utilizado a mesma terminologia definida por Blasse et al (1994), com a adição da definição de luminescência persistente como um caso particular do *afterglow*.

Uma curva típica de luminescência persistente é apresentada na Figura 2.1, onde a linha pontilhada representa a extensão do ruído de fundo do equipamento. Esta medida pode ser dividida em duas etapas distintas, primeiramente há o processo de carregamento, que ocorre durante a excitação, em que observa-se um aumento da luminescência em função do tempo até atingir a saturação (detalhe no gráfico). Este processo é caracterizado por uma competição entre recombinação e armadilhamento de portadores de carga até que o equilíbrio é alcançado. Em seguida inicia-se a segunda etapa, quando é cessada a excitação, chamada de descarregamento. É nesta etapa que há a diminuição gradativa da luminescência com o passar do tempo. Isto ocorre devido a liberação e posteriormente recombinação dos elétrons armadilhados a partir da absorção da energia térmica fornecida pelo ambiente.



**Figura 2.1 – Curva típica de decaimento luminescente durante o processo de luminescência persistente, mostrando os processos de carregamento e descarregamento.**

Desde 1996 quando ocorreu um crescente interesse no campo da luminescência persistente, diversos mecanismos têm sido sugeridos para explicar este fenômeno (Eeckhout

et al., 2010). O primeiro modelo foi proposto no mesmo trabalho que relatada a descoberta do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , no qual Matsuzawa et al. (1996) tentaram dar uma explicação plausível ao resultado obtido. Baseados em medidas de fotocondutividade e no trabalho de Abbruscato (1971), Matsuzawa et al. (1996) assumiram que os principais portadores de carga são buracos. De acordo com o modelo, quando o fóton incidente excita o íon de  $\text{Eu}^{2+}$ , há uma probabilidade que este libere um buraco para a banda de valência (BV), tornando-se dessa forma  $\text{Eu}^+$ . Este buraco por sua vez é capturado pelo codopante (Dy ou Nd) que muda para valência IV. A luminescência ocorre quando o buraco aprisionado é liberado termicamente, retornando através da banda de valência ao  $\text{Eu}^+$ , que retorna ao estado fundamental do  $\text{Eu}^{2+}$  através da liberação de um fóton.

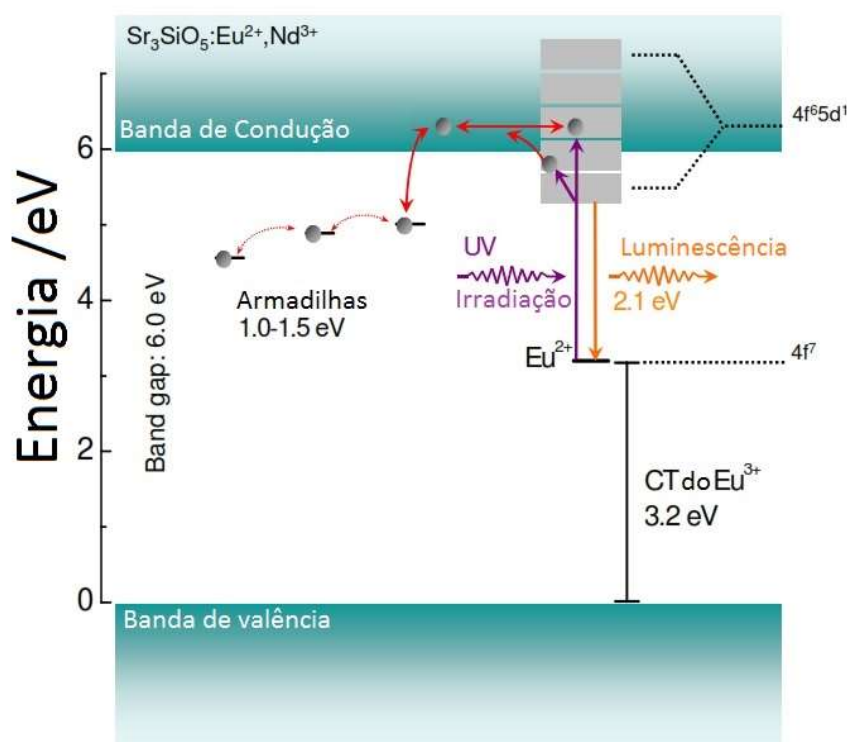
Este modelo foi aceito por bastante tempo e utilizado por diversos trabalhos, porém devido à falta de evidências que o comprovassem, outros modelos começaram a surgir na tentativa de explicar melhor o fenômeno. Dentre os mais conhecidos está o de Aitasalo et al. (2003), que elimina a existência do  $\text{Eu}^+$  e do  $\text{Dy}^{4+}$ , e tem como base a existência de níveis desconhecidos. Entretanto esse modelo apresenta algumas discordâncias com evidências experimentais, como por exemplo a localização do nível 5d do  $\text{Eu}^{2+}$  na banda proibida.

Em 2005 dois novos modelos foram propostos praticamente em paralelo, são eles o modelo de Dorembos e o modelo de Clabau et al.. O modelo de Dorembos (2005) baseia-se no estudo dos níveis de energia dos íons lantanídeos em compostos inorgânicos. De acordo com seu modelo, o  $\text{Eu}^{2+}$  é excitado ocasionando a transferência de um elétron da camada 4f para a camada 5d. Como o nível da camada 5d deste íon encontra-se 0,017 eV abaixo da banda de condução (BC), o elétron é então transferido utilizando energia térmica para a BC e posteriormente aprisionado pelo  $\text{Dy}^{3+}$  que torna-se  $\text{Dy}^{2+}$  e cuja profundidade da armadilha é de 0,9 eV. Finalmente, ocorre a liberação térmica desse elétron aprisionado seguido da posterior recombinação, dando origem a luminescência (Dorembos, 2005). Porém esse modelo ainda apresenta falhas, já que não apresenta alternativa para o fenômeno que ocorre mesmo no material sem codopante, apenas com  $\text{Eu}^{2+}$  e propõe a mudança de valência do codopante, não observada experimentalmente.

O modelo proposto por Clabau et al. (2005) é de certa forma similar ao de Dorembos, porém apresenta diferenças importantes. A proposta se baseou em alguns fatos encontrados na literatura, como por exemplo, os orbitais 5d do  $\text{Eu}^{2+}$  são localizados próximo à BC, a concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  diminui com a excitação por luz UV e as amostras sempre apresentam uma pequena quantidade de  $\text{Eu}^{3+}$  que não pode ser reduzida no processo de produção. Na



de fotocondutividades inconsistentes realizadas em trabalhos anteriores. Em seu trabalho Brito et al. (2012) exemplificam suas ideias com a criação do modelo para o  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  (Fig 2.3). O processo inicia-se com a excitação do  $\text{Eu}^{2+}$  para o estado excitado que fica nas proximidades do nível da BC. Devido a essa proximidade dos níveis, alguns dos elétrons podem escapar para a BC do  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$ , processo esse facilitado pelo tempo de vida relativamente longo da transição do  $\text{Eu}^{2+}$ . Então, os elétrons podem movimentar-se mais livremente até serem capturados por armadilhas, cuja natureza não é relatada. A etapa de descarregamento é iniciada pela absorção de energia térmica responsável pelo desarmadilhamento dos elétrons, que retornam para a banda de condução e populam o nível do  $\text{Eu}^{2+}$  excitado, que decai emitindo um fóton de luz. Deixando claro que em qualquer etapa do processo de decaimento é possível que haja rearmadilhamento do elétron, prolongando ainda mais a luminescência. Embora este mecanismo seja convincente, não é inteiramente quantitativo já que baseia-se em informações obtidas por medidas de emissão, excitação e absorção de bandas de energia e não de níveis estreitos. De acordo com os autores a estimativa de incerteza do método é da ordem de 0,5 eV (Brito et al., 2012).



**Figura 2.3** – Esquema ilustrativo do modelo proposto por Brito et al. (2012) para o fenômeno de luminescência persistente no  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ .

## 2.2 O estado da arte do $Sr_{1-a-b}Al_2O_4:Eu_aDy_b$

O aluminato de estrôncio ( $SrAl_2O_4$ ) tem atraído atenção de diversos pesquisadores nas últimas décadas, isso se deve a ele apresentar a propriedade de luminescência persistente quando dopado e codopado com alguns íons terras raras. Inicialmente os materiais conhecidos eram a base de sulfeto de zinco e sua luminescência era de poucas horas e baixa intensidade, o que requeria a introdução de íons radioativos. No final da década de 90, com a publicação do trabalho de Matsuzawa et al. (1996), ocorreu uma grande revolução nesta área. Neste trabalho foram relatados dois novos materiais, o  $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$  (nomeado neste trabalho de SAED) e o  $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$  (CAEN) cuja luminescência dura aproximadamente 30 horas até atingir o limite do olho humano. Logo em seguida Katsumata et al. (1998) reportam a produção de cristais de aluminato de estrôncio e aluminato de cálcio, e posteriormente em 1999 aparece o primeiro relato sobre o  $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$  (BAED) (Katsumata et al.,1999), todos apresentando luminescência persistente. A partir de então, esses materiais tornaram-se cada vez mais importantes e vêm sendo estudados constantemente, principalmente com o objetivo de melhorar suas propriedades e entender melhor os fenômenos físicos associados à luminescência persistente. Para se ter uma ideia desse crescente interesse, na Figura 2.4 é possível ver um histograma das citações (Scopus) do artigo de Matsuzawa et al. (1996).

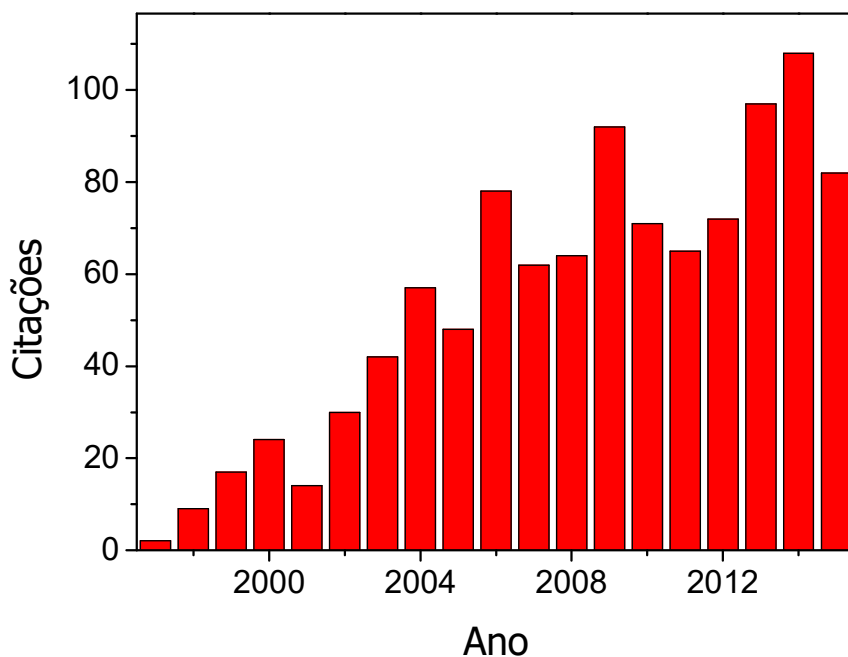
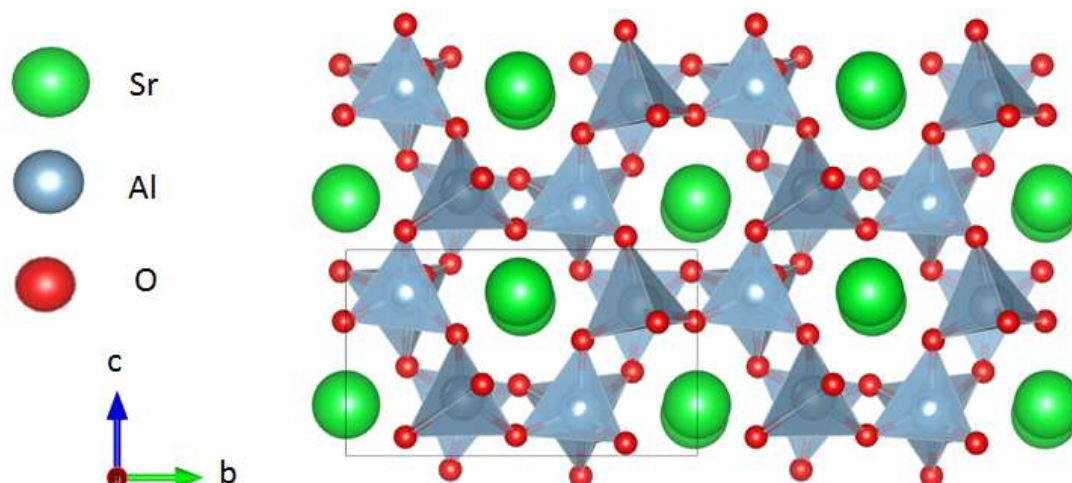


Figura 2.4 – Citações no *Scopus* do artigo de Matsuzawa et al. (1996). Dados coletados em Novembro de 2015.

Com esse crescente interesse da comunidade científica, é possível encontrar na literatura diversos trabalhos, com as mais distintas durações de tempo de luminescência (Mothudi et al., 2009; Xiao et al., 2010a). Dentre os trabalhos que apresentam maior tempo de luminescência está o de Jia et al. (1999), que mostra curvas de luminescência com duração de 1300 minutos (~22 h) para o SAED e 2000 minutos (~30h) para o CAEN, enquanto que para o BAED, Katsumata et al. (1999) expõe uma medida de 120 minutos. Mais recentemente foi publicado no trabalho de Smet et al. (2012) a obtenção do CAEN apresentando uma luminescência de 48 horas. Em 2013, Ji et al. mostram a obtenção do SAED apresentando luminescência visível a olho nu por 72 horas. Todos esses trabalhos mostram que cada vez mais procuram-se alternativas para melhorar a qualidade desses materiais.

O aluminato de estrôncio apresenta duas estruturas cristalinas distintas, monoclinica e hexagonal (Fukuda & Fukushima, 2005). A estrutura monoclinica apresenta grupo espacial  $P2_1$  com parâmetros de rede  $a = 8,4394 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,8215 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,15476 \text{ \AA}$  e  $\beta = 93,3965^\circ$  (Saines et al., 2006). Esta estrutura apresenta ainda dois sítios cristalográficos de estrôncio não equivalentes com distâncias médias Sr – O semelhantes (2,622 Å e 2,606 Å). A estrutura hexagonal apresenta grupo espacial  $P6_3$  com parâmetros de rede  $a = 8,9260 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,4985 \text{ \AA}$  (Fukuda & Fukushima, 2005). A fase monoclinica é estável a baixas temperaturas (Fig. 2.5) apresentando uma transição reversível em torno de 680 °C para a fase hexagonal, mais estável em altas temperaturas (Henderson & Taylor, 1982; Avdeeva et al., 2007). Ambas as estruturas são caracterizadas por seis tetraedros ligados em forma de anel, cada tetraedro é composto de um íon de alumínio coordenado por quatro oxigênios, e o centro de cada anel comporta o íon alcalino terroso Sr (Fukuda & Fukushima, 2005).

Entretanto, após a síntese do aluminato é comum a coexistência de ambas as fases. Com o intuito de eliminar a presença da fase hexagonal, indesejável para propriedade luminescente, são utilizadas temperaturas de calcinação mais elevadas (Escribano et al., 2005), ou a utilização do boro como agente de fluxo (Marchal et al., 2003) que ajuda na estabilização da fase monoclinica.



**Figura 2.5 - Estrutura monoclinica do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  à temperatura ambiente.**

Outro importante aspecto reportado na literatura é a dependência das propriedades ópticas com a concentração de dopantes no aluminato de estrôncio (Han et al., 2008; Faridnia & Motlagh, 2007; Wu et al, 2006; Wang et al., 2002). Por exemplo, Wu et al (2006) estudaram a influência da concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  na intensidade luminescente do material e encontraram uma concentração ideal em torno de 6 mol%, resultado semelhante ao encontrado por Faridnia et al. (2007) e também Wang et al. (2002). Essa concentração ideal é definida como concentração crítica de *quenching*  $x_c$ , a partir da qual a intensidade de luminescência começa a decair devido processos de transferência de energia entre os ativadores. A distância crítica correspondente à  $x_c$  é definida como a menor distância média entre os íons ativadores ( $\text{Eu}^{2+}$ ) em que ocorre o processo de transferência de energia, que de acordo com Wang et al. (2002) fica em torno de 18 Å para o  $\text{Eu}^{2+}$  no  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .

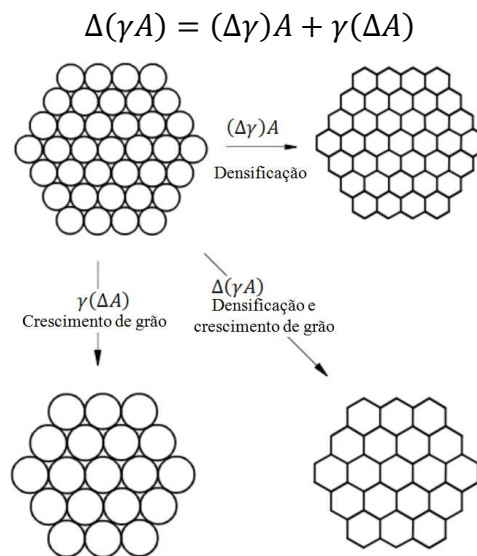
Porém, esses estudos tratam da ótima concentração de fotoluminescência (OCF), que é usualmente diferente da ótima concentração de luminescência persistente (OCLP) (Ju et al., 2013). De uma forma geral a OCLP é menor que a OCF. Ju et al. 2013 propõem que para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  a OCF é algo em torno de 5 mol% de Eu, já a OCLP seria abaixo de 1 mol% para o Eu e abaixo de 3 mol% para o Dy. Os resultados de Ju et al. (2013) estão em acordo com o trabalho de Matsuzawa et al. (1996), que ao apresentarem esse material pela primeira vez na literatura, propôs a OCLP de 1mol% de Eu e 2mol% de Dy. Ju et al. (2013) sugerem ainda que acima da OCLP ocorre o processo de *quenching* na luminescência persistente, que difere do processo usual na fotoluminescência. De acordo com os autores dois fatores contribuem para este processo de degradação da luminescência: (i) uma alta concentração de ativadores (Eu), (ii) uma alta concentração de auxiliares (Dy). Os ativadores em



concentração elevada gerariam uma competição severa entre os elétrons para preencher as armadilhas durante o carregamento, enquanto que uma alta concentração de codopantes resultaria em transferência de elétrons entre armadilhas/ativadores via tunelamento. Ainda de acordo com os autores, a distância média entre uma armadilha vazia/európio e uma armadilha preenchida, i.e. a largura da barreira de potencial, é reduzida quanto maior a concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  ou  $\text{Dy}^{3+}$ . Portanto, a probabilidade de tunelamento aumentaria com a concentração e os elétrons armadilhados poderiam facilmente chegar aos sítios remotos de Eu ou a possíveis sítios de *quenching* gerados pela codopagem. Dessa maneira mesmo à temperatura ambiente o tempo de decaimento luminescente seria então reduzido.

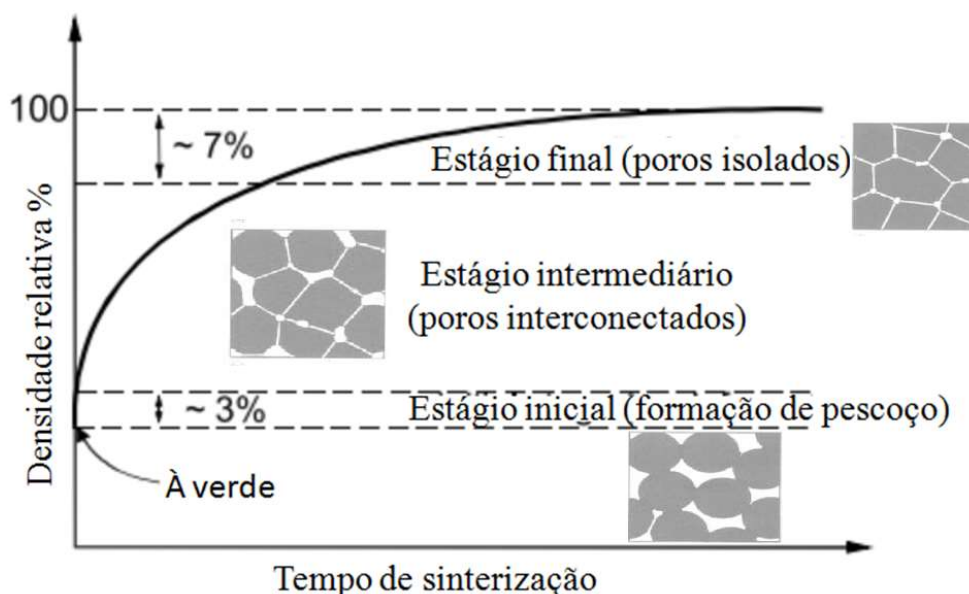
### 2.3 Sinterização

A sinterização pode ser entendida como o processo de produzir materiais e/ou componentes com rigidez mecânica a partir da utilização de temperatura (Kang, 2005). Para que a sinterização ocorra deve existir uma força motriz que impele o sistema. Esta força é a redução da energia interfacial total do sistema, que é expressa por  $\gamma A$ , onde  $\gamma$  é a energia superficial específica das interfaces (ou energia interfacial) e  $A$  é a área total superficial (ou área interfacial). Dessa forma a redução da energia interfacial total pode ocorrer de duas maneiras (Fig. 2.6): (i) pela substituição da interface sólido-gás por sólido-sólido, que caracteriza o processo de densificação (variação em  $\gamma$ ); (ii) pela diminuição da área superficial e de interfaces do compacto, que caracteriza o crescimento de grão (variação em  $A$ ) (Kang, 2005). Pode-se então escrever que:



**Figura 2.6 – Ilustração dos fenômenos básicos durante um processo de sinterização (Kang, 2005).**

A sinterização de estado sólido é geralmente dividida em três estágios: inicial, intermediário e final. Na Figura 2.7 está ilustrada uma curva típica de densificação ressaltando os estágios através do tempo de sinterização. O estágio inicial é caracterizado pela formação dos pescoços entre as partículas e sua contribuição para a densificação é mínima, em torno de 3%. Durante o estágio intermediário ocorre grande parte da densificação, em torno de 90%, antes do isolamento dos poros. No estágio final ocorre a eliminação de poros residuais, com pouca densificação e principalmente crescimento dos grãos (Kang, 2005).



**Figura 2.7 – Curva esquemática de densificação de um pó compactado em função do tempo de sinterização.**

Geralmente o processo de sinterização é realizado através da utilização de um forno resistivo como fonte de aquecimento para o material. Porém ultimamente vêm crescendo a utilização de métodos de sinterização alternativos. Uma técnica que vem apresentando resultados bastante satisfatórios é a de sinterização a laser. Esta técnica tem como princípio a utilização de um laser como fonte de aquecimento, geralmente um laser de  $\text{CO}_2$ , cujo comprimento de onda emitido é de  $10,6 \mu\text{m}$  (Silva & Hernandez, 2006; Macedo et al., 2004).

Em um laser de  $\text{CO}_2$  a geração da luz laser se dá através da utilização de uma mistura gasosa de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{He}$ . O gás responsável pela geração da luz laser é o  $\text{CO}_2$ , daí o nome do sistema, os outros gases estão presentes com o objetivo de melhorar a eficiência do aparato. As moléculas de  $\text{N}_2$  têm como objetivo excitar de forma mais eficiente as moléculas de  $\text{CO}_2$  para um estado vibracional superior; já o gás de hélio é responsável por despolarizar níveis

vibracionais intermediários para o menor nível de energia e ainda melhorar a condução de calor para fora do ressonador, ajudando na refrigeração do sistema (Ready e Farson, 2001). Na Figura 2.8 são ilustradas as funções de cada componente no laser de CO<sub>2</sub>. É possível também observar os principais níveis vibracionais da molécula de CO<sub>2</sub> presentes durante o processo. A transição que gera o comprimento de onda 10,6 µm ocorre entre os níveis rotacionais dos estados vibracionais 00°1 e 10°0 que é a mais intensa gerada (Viscovini, 2000).

Além disso, para a utilização desse método na sinterização de materiais, alguns parâmetros ópticos e térmicos referentes a interação laser-matéria são de fundamental importância, dentre eles estão:

- (i) A refletividade ( $R$ ) da superfície, que determina quanto de radiação será potencialmente absorvida pelo material irradiado (Silva, 2006).
- (ii) O coeficiente de absorção  $\beta$ , que determina a intensidade de luz  $I(z)$  a uma profundidade  $z$ , cuja lei que rege é a de Lambert-Beer (Roig, 2008):

$$I(z) = I_0 e^{-\beta z}$$

- (iii) Difusividade térmica  $k = K/\rho c$ , onde  $K$  é a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade e  $c$  o calor específico. Este parâmetro define o quão rápido o material absorve e conduz calor (Orea, 1994).
- (iv) Penetração térmica ou comprimento de difusão térmica  $D = (4kt)^{1/2}$ , que indica quanto a frente de calor penetra no material num intervalo de tempo  $t$  (Orea, 1994).

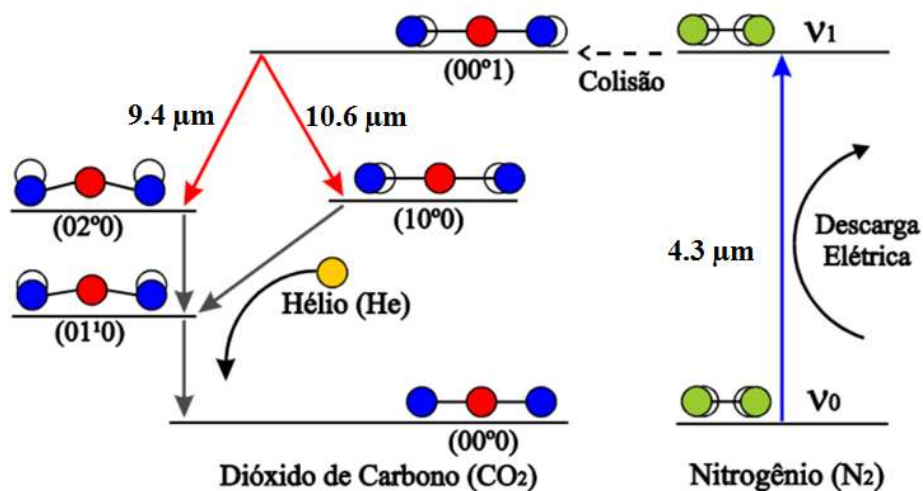


Figura 2.8 – Processo esquemático da geração da luz no laser de CO<sub>2</sub> (Viscovini, 2000).

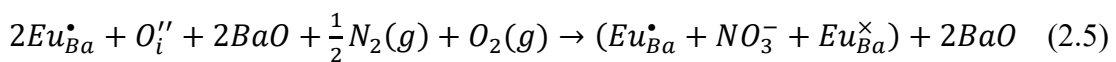
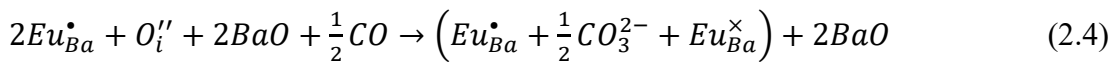
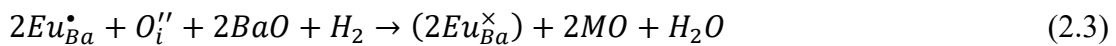
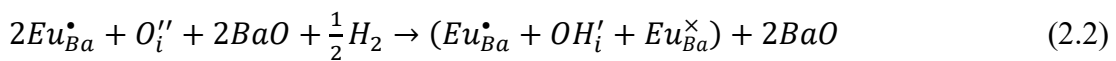
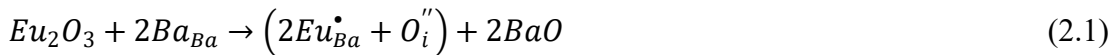
## 2.4 Processo de redução do $\text{Eu}^{3+}$ no sistema $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$

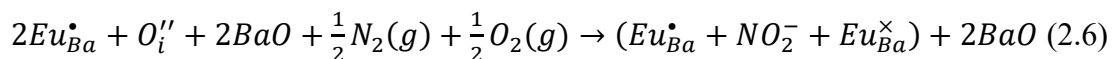
Uma condição para que a propriedade de luminescência persistente esteja presente no  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  é a redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$ . Porém, os precursores desse elemento são encontrados no estado de valência III. Em geral é realizado um processo de redução deste íon durante o processamento dos materiais. Diversos métodos de redução são relatados na literatura, os mais comuns são a redução por utilização de mistura gasosa de  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , em meio rico em  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2$  (Rezende et al., 2014). Abaixo serão discutidos dois modelos relatados na literatura para a redução do Eu na matriz  $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) que servirão de base para a discussão dos nossos resultados.

De acordo com Rezende et al. (2014) e Rezende et al. (2015) o processo de redução durante a calcinação desses materiais pode ser dividido em três estágios principais: (i) no início do ciclo, aquecimento, onde prevalece  $\text{Eu}^{3+}$ ; (ii) na etapa intermediária a altas temperaturas, patamar, onde prevalece o  $\text{Eu}^{2+}$ ; e (iii) no resfriamento, onde podem ocorrer os processos reversíveis, reoxidação, e prevalece o  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{2+}$ .

Para descrever o fenômeno são utilizadas equações de defeitos, cuja escrita está de acordo com a notação de Kroger–Vink. Este formalismo possibilita representar os defeitos em um determinado material na forma de equações químicas. De acordo com essa notação os defeitos são representados pelas letras maiúsculas dos elementos químicos ou V para vacância, as posições na rede são representadas pelos símbolos subscritos dos elementos químicos que ocupariam aquela posição no caso do cristal perfeito, e a carga efetiva dos defeitos é representada pelos índices superescritos ( $\cdot$ ,  $\times$ ), que significam cargas negativas, positivas e neutra, respectivamente. Posições intersticiais são representadas pelo índice subscrito  $i$  (Tilley, 2008).

De acordo com Rezende et al. (2015), os mecanismos propostos para o processo de redução do európio no aluminato de bário calcinado em diferentes atmosferas podem ser descritos a partir das seguintes equações de defeitos:





A equação 2.1 foi proposta de acordo com estudos de simulação computacional em trabalho anterior dos autores (Rezende et al., 2012). Eles constataram que o defeito mais provável para compensação de cargas devido substituição do  $Eu^{3+}$  no sítio Ba é  $O_i''$ . As equações 2.2 e 2.3 representam possíveis mecanismos que ocorrem no estágio (ii) de calcinação sob atmosfera de  $H_2$ , de forma que a equação 2.2 apresenta um mecanismo reversível e a equação 2.3 um mecanismo irreversível, ambos ocorrendo simultaneamente. A equação 2.4 descreve o possível mecanismo que ocorre durante o estágio (ii) para amostras calcinadas em  $CO_2$ , e as equações 2.5 e 2.6 descrevem possíveis mecanismos para amostras calcinadas em ar sintético ( $20\%N_2 + 80\%O_2$ ) ou  $N_2$ . Já o terceiro estágio é caracterizado pelo processo reverso da redução que ocorre de acordo com as equações 2.2, 2.4, 2.5 e 2.6. O único processo irreversível é dado pela equação 2.3, que descreve parte do que acontece sob atmosfera de  $H_2$ , pois foi a única atmosfera que apresentou quantidade significativa de  $Eu^{2+}$  no final da calcinação de acordo com Rezende et. al. (2015). Portanto, de acordo com Rezende et al. (2012, 2015), o defeito mais provável presente no  $BaAl_2O_4$  é oxigênio intersticial, que está envolvido no processo de redução do  $Eu^{3+}$  independentemente da atmosfera estudada.

Com o intuito de evitar essas condições especiais de preparo, diversos métodos alternativos vêm sendo testados. Por exemplo, métodos de síntese que forneçam como resultado final o material já com o íon de európio na valência desejada. O método de combustão tem-se mostrado eficaz nesse quesito, porém apresenta alguns problemas como resquícios dos precursores no material final (Mothudi et al., 2009). Entretanto, alguns materiais parecem não necessitar de processos de síntese especiais para que ocorra a redução do  $Eu^{3+}$ . Em seu trabalho, Pei et al. (1993) mostraram que a redução do  $Eu^{3+}$  ocorre espontaneamente no  $SrB_4O_7$  quando produzido via reação de estado sólido à alta temperatura e em atmosfera aberta. No trabalho são propostas quatro condições necessárias para que esta redução ocorra de forma espontânea, são elas:

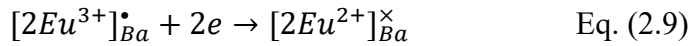
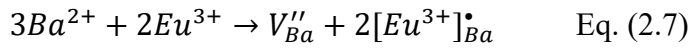
1 – Íons não oxidantes devem estar presentes na matriz.

2 – O dopante trivalente deve substituir um cátion com valência diferente na matriz. Por exemplo o  $Eu^{3+}$  substituindo o  $Sr^{2+}$ .

3 – O cátion substituído deve ter raio iônico próximo ao terra rara de valência II.

4 – É importante a presença de um sítio da rede apropriado para o  $RE^{2+}$ , ou seja, a rede do composto deve ter uma estrutura apropriada e que favoreça a estabilidade do  $RE^{2+}$ .

A partir de então foram realizados estudos em diversos outros materiais que por cumprirem as condições anteriores apresentaram também redução do  $\text{Eu}^{3+}$  quando sintetizados em altas temperaturas, mesmo sem controle de atmosfera (Zeng et al., 1998; Peng et al. 2003; Peng et al., 2004). Pouco tempo depois membros do mesmo grupo apresentaram um estudo onde foi reportado a redução espontânea do európio na matriz do  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  sintetizado em atmosfera ambiente a  $1400^\circ\text{C}$ . (Peng et al., 2007). Todos esses trabalhos estudando a redução espontânea do  $\text{Eu}^{2+}$  sugerem um mesmo mecanismo de defeitos, que difere dos que foram apresentados por Rezende et al. (2015). Para o Peng et al. (2007) a compensação de cargas devido a entrada do  $\text{Eu}^{3+}$  no sítio do Ba, no  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , se daria por meio de uma vacância de bário. Os autores propuseram que devido ao processamento em altas temperaturas a  $V_{Ba}$  perde dois elétrons que seriam responsáveis pelo processo de redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$ . O processo completo é apresentado pelos autores da seguinte forma:



Além dos processamentos mostrados até agora, existem relatos de um outro método não convencional em que ocorreu a redução do Eu espontaneamente. Wilhelm et al. (2004) mostraram a redução espontânea do íon de  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$  quando um laser contínuo de  $\text{CO}_2$  foi utilizado para o tratamento térmico de vidros de sílica codopados com alumínio. Mais recentemente e de forma independente, Souza e Silva (2012) e Aroz et al. (2012) relataram a produção do SAED utilizando a técnica a laser, e como resultado obtiveram a redução do  $\text{Eu}^{3+}$ , indicando esta como mais uma alternativa.

### ***3 CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos***

### 3.1 Método de síntese

Para a produção dos pós foi utilizado o método dos precursores polimérico, também conhecido como método Pechini. Este método tem como base a formação de um quelato entre um ácido hidroxicarboxílico e o íon metálico (M), em seguida é adicionado um poliálcool ocasionando a reação de poliesterificação entre o quelato e o ácido hidroxicarboxílico. Dessa maneira são formadas cadeias orgânicas onde os íons metálicos são dispersos homogeneamente (Fig 3.1) (Tai e Lessing, 1992; Hernández e González, 2002).

No presente trabalho o ácido hidroxicarboxílico utilizado foi o ácido cítrico (AC), em uma proporção molar de AC:M de 3:1, e o poliálcool foi o etileno glicol (EG) em uma proporção em massa de AC:EG de 3:2. Este método foi escolhido para a síntese dos materiais por proporcionar boa homogeneidade dos íons, alto controle de pureza e ainda por apresentar relatos na literatura sobre sua eficácia na produção de alguns aluminatos (Tai & Lessing, 1992; Souza & Silva, 2012; Chen et al., 2011).

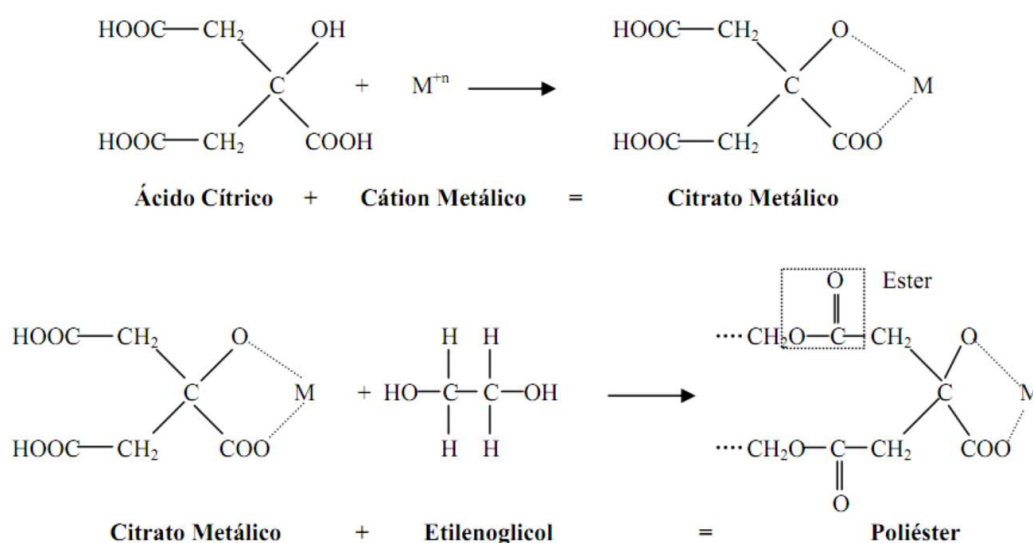


Figura 3.1 –Esquema ilustrativo do princípio do método Pechini (Silva, 2006)

Os precursores utilizados para a síntese dos pós foram cloreto de alumínio hexahidratado ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) e cloreto de estrôncio hexahidratado ( $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ), todos da Sigma-Aldrich com um grau de pureza igual ou superior a 99%, e para os terras raras foram utilizados reagentes nitratos  $Eu(NO_3)_3$  (99,5%, Aldrich) e  $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (99,5%, Aldrich). A pesagem se deu em uma balança analítica (Marte AY220) nas proporções estequiométricas, de forma que os íons dopantes foram introduzidos por substituição do



cátion metálico  $\text{Sr}^{2+}$ . Os materiais com as respectivas concentrações de dopantes produzidos estão listados na Tabela 3.1.

**Tabela 3-1 – Composições químicas e condições de sinterização dos materiais presentes no trabalho.**

<b>Composição</b>	<b>Nomenclatura</b>
$\text{Sr}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.01}$	SAED2_1
$\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}$	SAED1
$\text{Sr}_{0.985}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.005}$	SAED1_05
$\text{Sr}_{0.985}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.01}$	SAED05_1
$\text{Sr}_{0.998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.001}\text{Dy}_{0.001}$	SAED_01
$\text{Sr}_{0.9998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.0001}\text{Dy}_{0.0001}$	SAED_001
$\text{Sr}_{0.998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.001}$	SAED2_01
$\text{Sr}_{0.998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.001}\text{Dy}_{0.02}$	SAED01_2
$\text{Sr}_{0.999}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.001}$	SAE01
$\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0.02}$	SAE2
$\text{SrAl}_2\text{O}_4$	SA

O processo de produção consistiu na preparação do poliéster do estrôncio e do alumínio separadamente:

*Poliéster do estrôncio:* Inicialmente o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada (0,1 g/ml), e em seguida o reagente contendo o íon metálico foi diluído e juntamente a ele os dopantes foram adicionados. De posse dessa solução o etileno glicol foi acrescentado para a polimerização. Durante todo o processo a solução e foi mantida sob agitação e à temperatura ambiente.

*Poliéster do alumínio:* Seguiu-se os mesmos procedimentos anteriores, porém não houve adição de dopantes nesta solução.

Após a homogeneização, as soluções foram misturadas em um único béquer e mantidos sob agitação à temperatura de 200 °C para a evaporação da água excedente. Um gel transparente e estável foi obtido e em seguida espalhado em uma travessa de vidro e colocado para calcinar à temperatura de 600 °C por 5 horas. O pó resultante apresentou-se bastante fino e com coloração acinzentada. Todo o processo de produção está resumido no fluxograma da Figura 3.2.

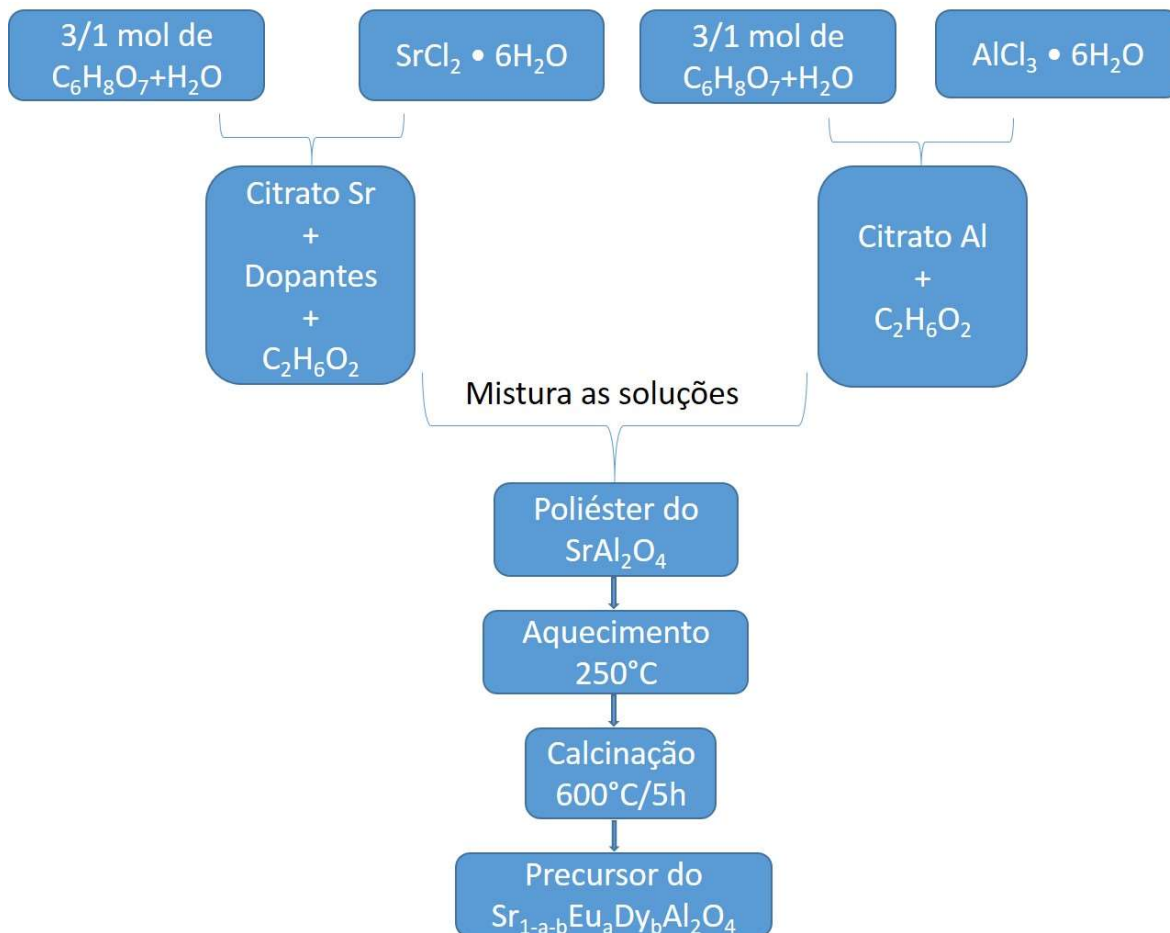


Figura 3.2 - Fluxograma do processo de produção dos materiais.

### 3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria

As técnicas de análise térmica estão relacionadas a um conjunto de técnicas que permitem medir mudanças de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A técnica de Termogravimetria (TG) consiste em submeter a amostra a uma taxa de variação de temperatura e a partir daí monitorar a variação da massa, obtendo informações sobre evaporação ou decomposição das substâncias. Já a análise térmica diferencial (em inglês DTA) monitora a diferença de temperatura entre a amostra analisada e um material de referência, fornecendo informações sobre os tipos de reações que ocorrerem. Caso ocorram reações exotérmicas um pico será visto, caso seja endotérmica um vale irá aparecer e se houver mudança no calor específico vê-se um deslocamento na linha de base (Fig. 3.3). Aliando-se as duas técnicas é possível fazer um estudo detalhado dos processos que ocorrem

durante a calcinação, como por exemplo, desidratação, combustão, oxidação e cristalização (Ozawa, 2000).

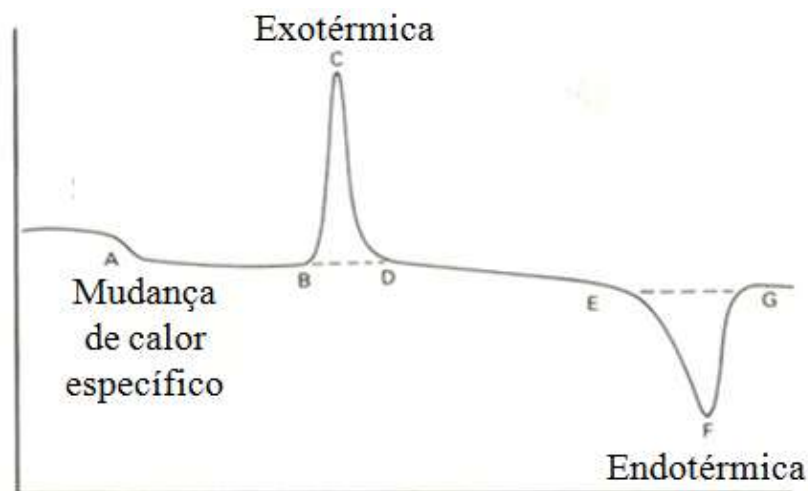


Figura 3.3 – Curva ilustrativa das possíveis reações em uma medida de DTA.

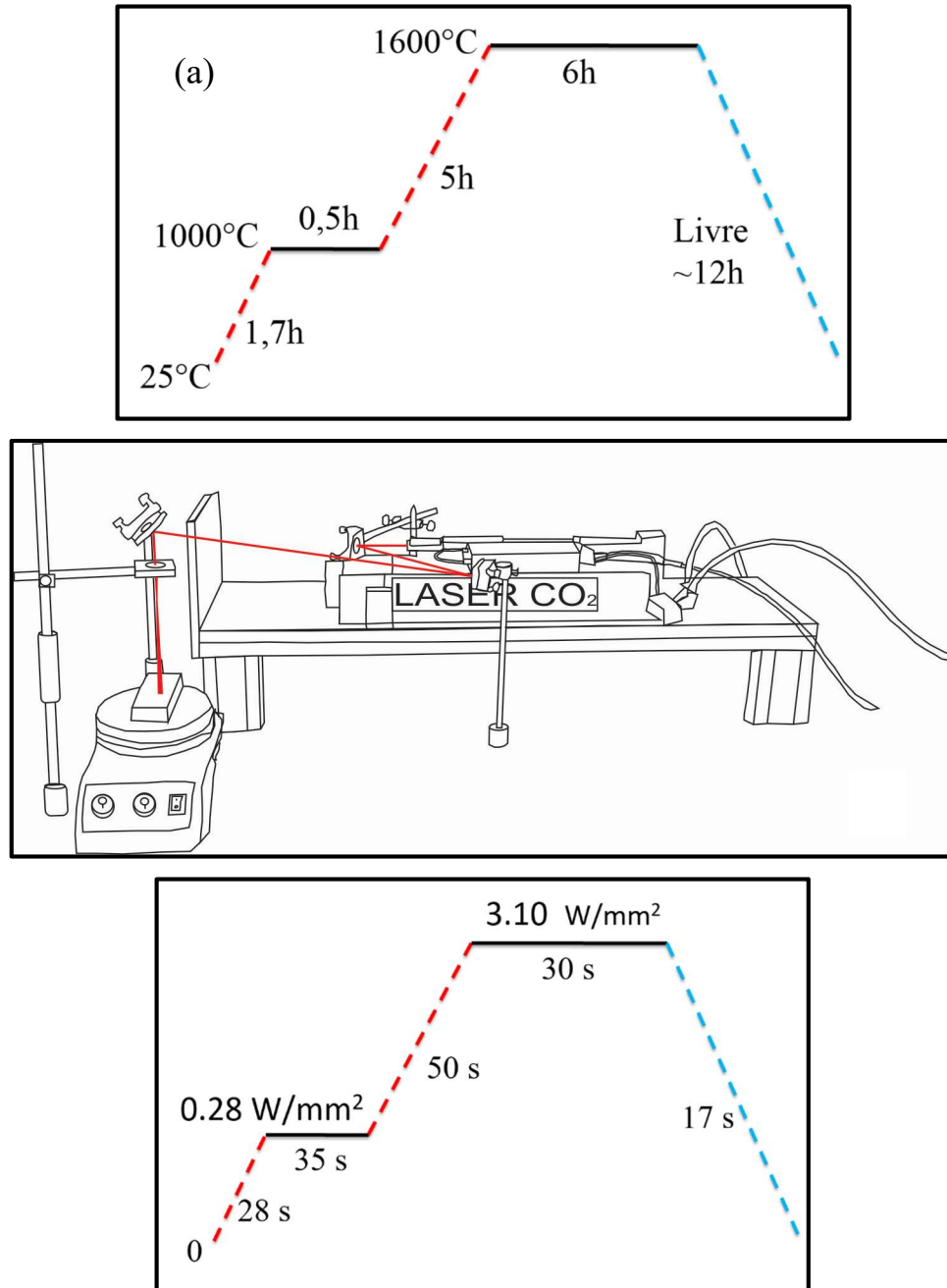
Neste trabalho as medidas de DTA/TG foram realizadas concomitantemente no equipamento SDT 2960 da TA Instruments, no intervalo de temperatura de 30 °C a 1300 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e em atmosfera de ar. Essas medidas tiveram como objetivo identificar a região de temperatura de tratamento térmico ideal de calcinação dos pós.

### 3.3 Sinterização

No processo de sinterização foram utilizadas duas técnicas distintas, sinterização em forno tubular a vácuo e sinterização a laser. No processo em forno foi acoplada uma bomba de vácuo Pfeiffer D-35614 em um forno tubular Carbolite de forma que foi possível atingir pressão entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  mbar. O programa de temperatura utilizado no forno está mostrado na Figura 3.4a. Neste procedimento todo o processo desde a temperatura ambiente até o resfriamento foi realizado em vácuo.

Para o processamento a laser um laser de CO<sub>2</sub>, em modo contínuo, foi empregado como principal fonte de aquecimento. O procedimento adotado neste trabalho foi manter o laser de CO<sub>2</sub> (GEM – 1001 – Coherent), em modo contínuo, fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra. O aparato experimental utilizado para a sinterização está esquematizado na Figura 3.4b. O sistema é constituído por um laser de CO<sub>2</sub>, um conjunto de espelhos fixos de alumínio para o direcionamento do feixe, que é focalizado por uma lente de seleneto de zinco (ZnS). A

amostra é colocada a uma determinada distância do ponto focal da lente, permitindo o ajuste do diâmetro do feixe e a densidade de potência incidentes. Duas etapas idênticas de sinterização foram realizadas, uma para cada lado da cerâmica.



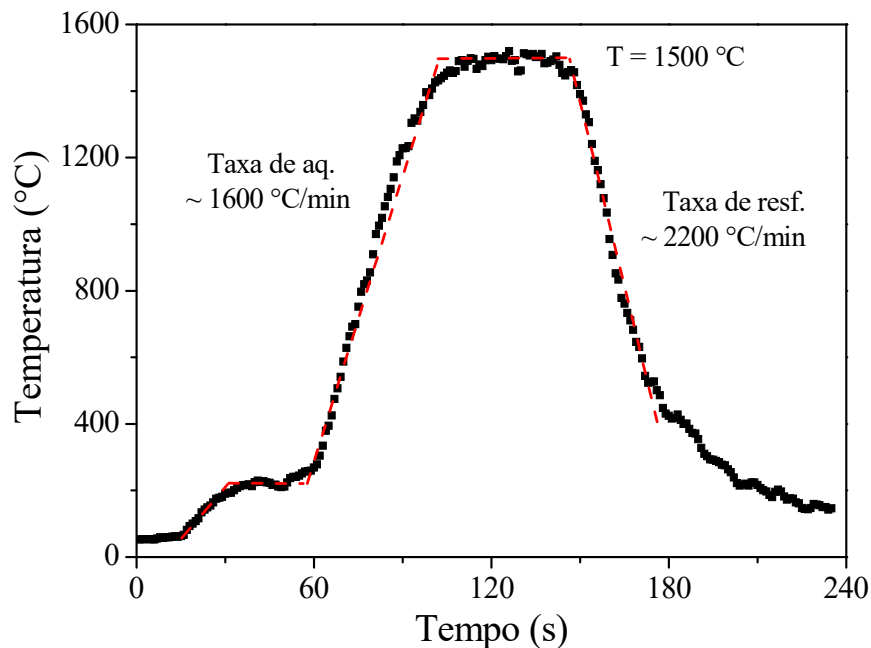
**Figura 3.4 – (a) Programa de temperatura utilizado na sinterização a vácuo; (b) Aparato experimental utilizado para a sinterização a laser; (c) Curva exemplificando a rampa do processo de sinterização a laser.**

Para iniciar o processo de sinterização a laser é necessário definir uma rampa de aumento da potência do laser, que pode variar a depender das propriedades físicas do material. A rampa é ajustada levando em consideração os processos de aquecimento,

patamar e resfriamento. Na Figura 3.4c é ilustrada a rampa utilizada neste trabalho durante sinterização das cerâmicas. Comparando as duas rampas de sinterização, forno e laser, fica evidente uma das vantagens do processo de sinterização a laser que é a velocidade no processamento do material.

Também foi realizado, em algumas amostras já sinterizadas a laser, um tratamento em forno a vácuo. Este procedimento foi feito nas mesmas condições utilizadas para as cerâmicas apenas sinterizadas a vácuo.

Foi realizada uma medida de temperatura durante o processamento a laser a fim de acompanhá-lo em tempo real (Fig. 3.5). Para tanto utilizou-se um termopar do tipo S com 0,25mm de diâmetro posicionado na superfície da amostra. Os dados foram coletados por um módulo myPCLab ligado a um microcomputador. De acordo com a medida observa-se que em poucos minutos é possível atingir altas temperaturas no sistema (1500°C) e todo o processo dura 4 minutos para cada um dos lados da cerâmica. Comprovando dessa forma mais uma vantagem da utilização do laser que são as altas taxas de aquecimento e resfriamento e a possibilidade de atingir altos valores de temperaturas.



**Figura 3.5 - Medida de temperatura durante a sinterização a laser, mostrando a alta temperatura atingida e alta velocidade de processamento.**

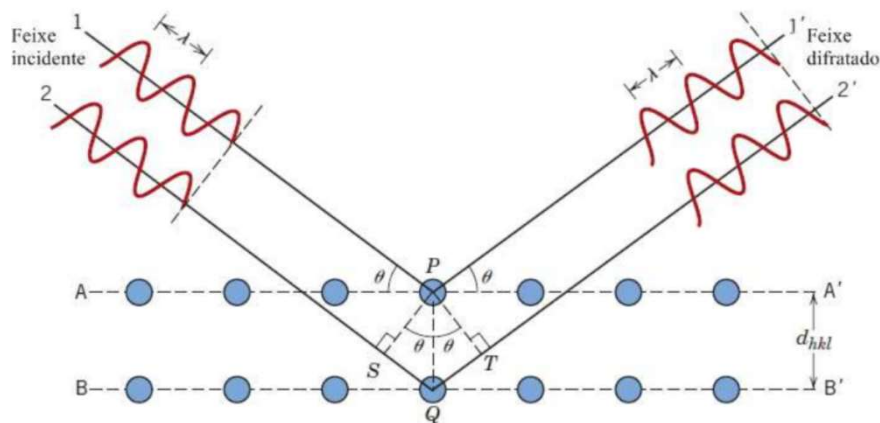
Para a sinterização, os pós foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0,1 g/mL), e em seguida conformados sob prensagem uniaxial de 90 Kgf/cm<sup>2</sup>, em corpos cerâmicos cilíndricos de ~1 mm de espessura por 4 mm de diâmetro.

### 3.4 Difratometria de raios X

A técnica de difração de raios X baseia-se no resultado da interação entre o feixe de raios X e os planos da rede cristalina. Esses planos irão difratar os raios X em todas as direções, contudo, a depender do arranjo atômico do cristal os raios difratados irão interagir construtiva ou destrutivamente. Quando, em uma determinada direção, a diferença de caminhos percorrida por dois raios paralelos, difratados por planos adjacentes, for dada por números inteiros do comprimento de onda do feixe incidente, ocorrerá uma interferência construtiva, gerando assim um pico no espectro de difração (Fig. 3.6). Mapeando vários ângulos e detectando em quais deles ocorrem interferências construtivas, é possível formar o gráfico de difração de raios X que caracteriza a estrutura em análise. A lei física que rege este fenômeno de difração é a chamada lei de Bragg (Will, 2006), que é dada pela relação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Onde  $d_{hkl}$  é a distância entre dois planos adjacentes,  $\theta$  é o ângulo em que ocorre a interferência construtiva (ângulo de Bragg),  $n$  é um número inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente.



**Figura 3.6 – Figura ilustrativa para demonstração da lei de Bragg.**

No presente trabalho as medidas foram realizadas nos pós calcinados a várias temperaturas e nas cerâmicas moídas após o processo de sinterização. Foram utilizados um difratômetro da Rigaku Ultima + RINT 2000/PC e um Bruker D8 Advance em modo de

varredura contínua/ step scan, à temperatura ambiente. A fonte de radiação X foi Cu K $\alpha$  ou Co K $\alpha$ , ambos os difratômetros operando a 40 kV/40 mA. Quando utilizada a radiação Co K $\alpha$ , as medidas foram convertidas para Cu K $\alpha$  de acordo com a lei de Bragg para facilitar a comparação com a literatura. Todas as medidas tiveram como finalidade a indexação das fases cristalinas dos materiais produzidos, de modo a garantir a qualidade das amostras. A análise qualitativa das fases estudadas foi feita utilizando o banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

### **3.5 Microscopia eletrônica de varredura**

Com o intuito de analisar a microestrutura das cerâmicas sinterizadas, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica tem como base as interações que ocorrem entre um feixe de elétrons acelerados e a matéria. Vários fenômenos acontecem, como por exemplo, geração de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger e etc. Estas radiações quando captadas corretamente podem fornecer informações sobre características da amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Neste trabalho foi utilizada a detecção dos elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), a depender do interesse. Com os elétrons secundários é possível uma melhor caracterização morfológica, enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem informações sobre a distribuição de íons com diferentes números atômicos.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi examinada sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento. Os microscópios utilizados para essa análise foram um JSM-6510LV da Jeol do Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano UFS) e um Hitachi S3400-N do laboratório de microscopia eletrônica da Universidade de Clemson (EUA). Para a aquisição das imagens, as amostras foram limpas em ultrassom de ponta (Ultrasonic Processor Cole Parmer) por 5 min e em seguida foram fixadas no porta amostra com fita dupla face de carbono. Para a realização das medidas utilizando elétrons secundários as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (~12 nm). As medidas em modo retroespalhados foram realizadas sem qualquer tipo de recobrimento.

Para realizar uma análise química local foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Esta técnica baseia-se na detecção dos raios X característicos de cada elemento químico presente na amostra devido sua interação com o feixe de elétrons.

Foram utilizadas tanto medidas pontuais, como em modo linha ou mapas composicionais monitorando a raia  $K\alpha$  de cada elemento químico.

### 3.6 Medidas ópticas

Neste trabalho foram realizadas medidas de fotoluminescência, tempo de luminescência e transmitância. As medidas tiveram como objetivo caracterizar as cerâmicas produzidas tanto no processamento a laser como no processamento a vácuo.

Com o intuito de mapear os espectros de excitação, emissão e tempo de luminescência foi utilizado um espectrofluorímetro *Fluorolog 3 da Horiba*, no grupo de Óptica e Materiais da UFAL (OPTMA – UFAL) e no Centro para Materiais Ópticos e Tecnologia de Engenharia (COMSET) na Carolina do Sul (EUA). Este equipamento utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W, com monocromadores de excitação e emissão com grade dupla. Todas as medidas foram realizadas com fendas de excitação e emissão ajustadas para um *bandpass* de 1nm. Os espectros organizados em gráficos tridimensionais foram construídos usando o *software Surfer 8.0 (Golden Software, Inc.)*.

As medidas de luminescência persistente foram calibradas para luminância absoluta ( $\text{mcd/m}^2$ ). Para tanto foi utilizado um medidor de radiância (ILT 1700) acoplado ao detector de luminância (ILT - SPD025Y) que segue as normas DIN 67510-1. Esta norma estabelece que o equipamento utilizado neste tipo de medida deve medir uma região de intensidade entre  $10 \text{ cd/m}^2$  a  $10^{-5} \text{ cd/m}^2$ , conter ao menos 3 dígitos no mostrador que medirá um valor mínimo de  $0,001 \times 10^{-2}$  e máximo de  $1,999 \times 10$ . Ainda de acordo com a norma, as amostras foram mantidas no escuro por tempo suficiente até atingir o valor  $\leq 0,3 \text{ mcd/m}^2$  antes da excitação, que foi realizada durante 5 minutos.

Para a realização das medidas de transmitância difusa foi utilizada uma lâmpada halógena acoplada a uma fibra ótica e uma esfera integradora. O espectro foi coletado através de um espectrômetro Ocean Optics HR2000 acoplado a um microcomputador.

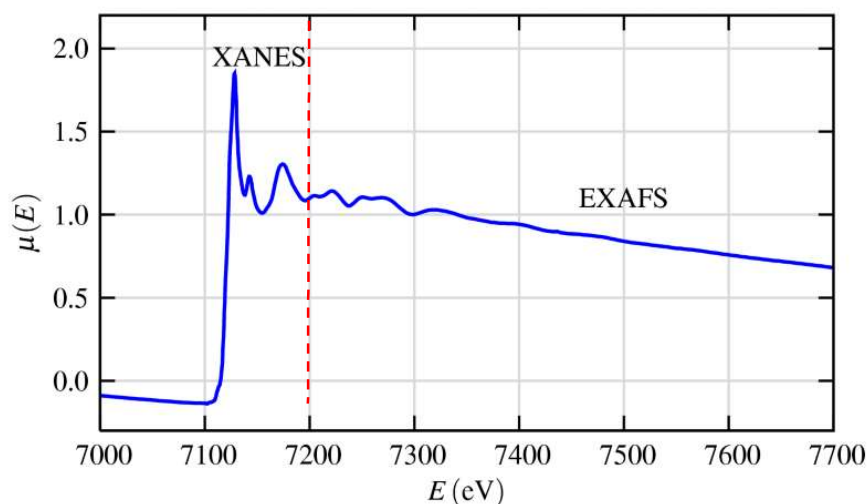
### 3.7 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A quantidade física medida na espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês X-ray Absorption Spectroscopy) é o coeficiente de absorção de raios X,  $\mu(E)$ . Ele descreve o quão fortemente a radiação é absorvida pela amostra em função da energia E incidente. Em geral  $\mu(E)$  decresce com o aumento da energia, i.e. os raios X tornam-se mais



penetrantes. Entretanto, quando o fóton de raio X passa a ter energia suficiente para ejetar elétrons das camadas mais internas do átomo ocorre uma abrupta absorção caracterizada pelo aumento em  $\mu(E)$ . Esta região é chamada de borda de absorção e é característica de cada íon, já que depende da energia de ligação do elétron em uma determinada camada. As bordas de absorção foram primeiramente medidas em 1913 por Maurice De Broglie e hoje já são bem conhecidas e tabuladas para cada elemento. Em 1920 Hugo Fricke observou pela primeira vez a “estrutura fina”, dependência do  $\mu(E)$  com a energia, na vizinhança da borda de absorção (XAFS) (em inglês X-ray Absorption Fine Structure). Porém a descrição correta do fenômeno só veio em 1970 quando Stern, Sayers, and Lytle sintetizaram os aspectos essenciais para uma teoria viável para XAFS (Bunker, 2010).

O espectro de XAFS é tipicamente dividido em duas regiões: espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES, do inglês X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) e espectroscopia de absorção de raios X estendida de estrutura fina (EXAFS, do inglês Extended X-ray Absorption Fine Structure). Embora ambos apresentem a mesma origem física, a distinção é conveniente para a interpretação. O espectro de XANES é sensível ao estado de oxidação e à coordenação química. Enquanto que o espectro de EXAFS é utilizado para determinar distâncias, número de coordenação e o ambiente químico na vizinhança do íon absorvedor (Newville, 2004). Devido a importância do estudo do estado de oxidação do íon de európio no presente trabalho, o espectro de XANES foi escolhido como foco principal. Isso se deve ao fato de mudanças no estado de oxidação do íon gerarem um deslocamento da borda de absorção, que é observada a partir desse espectro (Newville, 2004). Dessa forma pôde-se identificar quais estados de oxidação do íon de Eu estão presentes na matriz. Como o sinal é proporcional à concentração do elemento e sensível ao estado de oxidação, é possível fazer uma estimativa da razão entre os dois estados de oxidação. Na Figura 3.7 tem-se um espectro de XAFS para o FeO no qual estão destacadas as regiões de XANES e EXAFS.



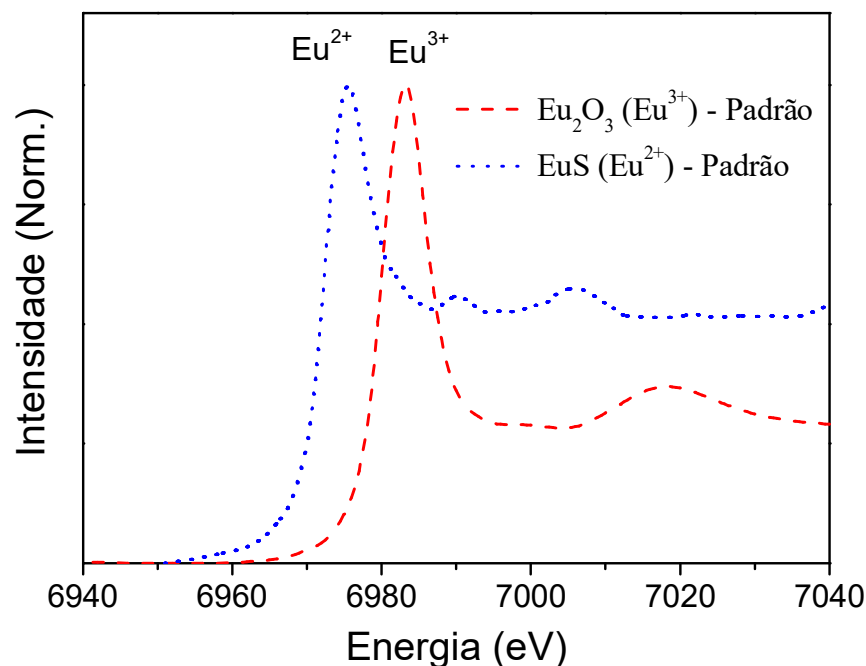
**Figura 3.7 - Espectro de XAFS do FeO identificando as regiões de XANES e EXAFS (Newville, 2004).**

O experimento de XAFS pode ser realizado de dois modos, transmissão e fluorescência. O modo de transmissão consiste na medida direta do fluxo de raios X incidente e transmitido,  $I_0$  e  $I$  respectivamente. O coeficiente de absorção  $\mu(E)$  pode ser então obtido diretamente pela relação  $\mu^d = \ln(I_0/I)$ , onde  $d$  é a espessura da amostra,

Já o modo de fluorescência, proposto por Jaklevic et al. (1977), utiliza-se do fato de elétrons das camadas mais externas relaxarem por uma transição radiativa (fluorescência) para ocupar a vacância deixada pelo elétron ejetado da camada mais interna. É esperado que a fluorescência seja independente para energias acima do limiar de absorção, mas deve variar levemente próximo a este limiar. Dessa forma a intensidade de fluorescência é uma medida direta da absorção, que é o mecanismo de interesse para a medida de XAS. Este modo de medida possibilita o estudo de amostras com baixas concentrações do elemento a ser investigado, por exemplo dopantes, o que não é possível em modo de transmissão (Jaklevic et al., 1977). Portanto, para este trabalho o modo de fluorescência é mais apropriado para a realização do estudo.

As medidas foram realizadas na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) através dos projetos de pesquisa XAFS1 - 15871 e XAFS1 -18854. O espectro de XANES foi coletado através do monitoramento da linha de fluorescência  $L\alpha_1$  do íon de Eu, centrada em torno de  $5,8 \text{ KeV}$ . A excitação se deu na borda LIII do Eu no intervalo de energia entre 6940 eV e 7050 eV. As medidas foram realizadas nas cerâmicas polidas, para evitar quaisquer efeitos de superfície que possam ter sido gerados durante a sinterização. Na Figura 3.8 tem-se uma medida típica de espectro de XANES para os padrões de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$  utilizados no presente trabalho. É facilmente observável o deslocamento na

borda de absorção dos íons. Essa diferença de aproximadamente 8 eV entre as bordas de absorção deve-se ao fato do  $\text{Eu}^{2+}$  apresentar uma menor energia de ligação para os elétrons de caroço. Esse efeito pode ser entendido quando observamos que os elétrons no íon de maior valência encontram-se mais fortemente ligados ao caroço devido um aumento da carga efetiva positiva e ainda há uma diminuição do raio iônico. Além disso, há uma diminuição da repulsão elétron-elétron que ajuda na diminuição radial, aumentando a energia de ligação.



**Figura 3.8 –Espectros de XANES para os padrões de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) e  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{EuS}$ ) utilizados como referência no presente trabalho.**

## ***4 CAPÍTULO 4 – Resultados e discussões***

#### 4.1 Síntese dos pós

Os detalhes do processo de síntese foram descritos na seção 3.1, que descreve a síntese dos pós de  $\text{Sr}_{(1-a-b)}\text{Eu}_a\text{Dy}_b\text{Al}_2\text{O}_4$  (SAED) realizada pelo método dos precursores poliméricos. Os materiais foram preparados na proporção estequiométrica para a obtenção de onze composições distintas variando as concentrações de Eu e Dy conforme listadas na Tabela 3.1 (seção 3.1). Para a determinação da temperatura de calcinação e dos eventos térmicos envolvidos durante o processo de síntese, foram realizadas medidas de DTA/TG da solução precursora do  $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01}\text{Al}_2\text{O}_4$  (SAED2\_1) após secagem a 100 °C/24h (Figura 4.1).

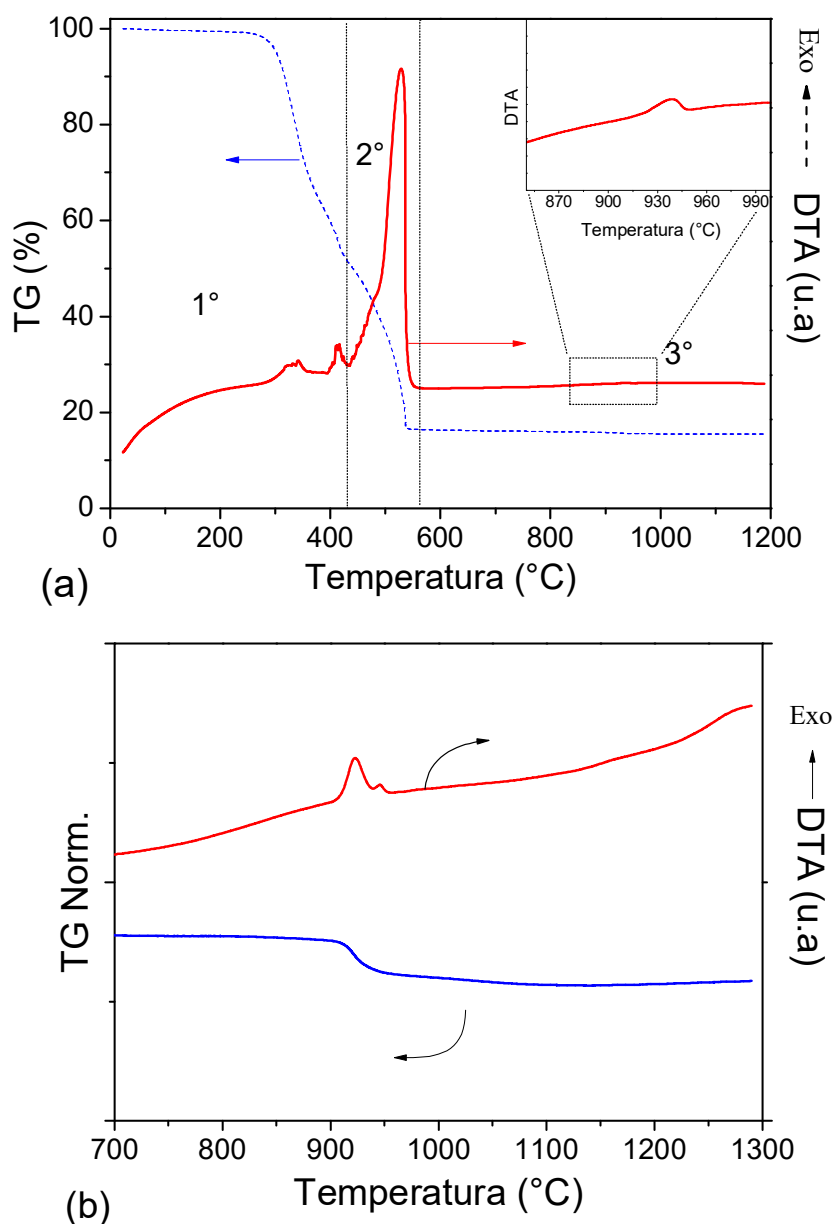
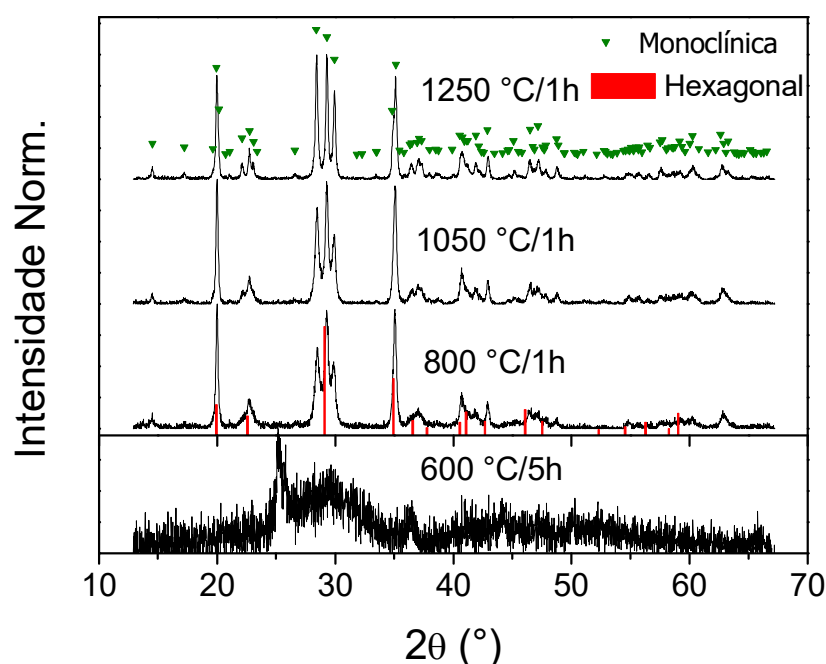


Figura 4.1 - Análise térmica (DTA/TG) da solução precursora do SAED2\_1 após secagem a 100 °C/24h (a). Análise térmica (DTA/TG) do pó pré-calcinado, ressaltando a região de cristalização de fase (b).

Observam-se três estágios principais durante o ciclo de aquecimento. O primeiro estágio, no qual ocorre uma perda de massa de aproximadamente 49%, que depende basicamente dos precursores de partida, e está relacionado principalmente a reações de condensação e desidratação do polímero (endotérmicos, não observados aqui), e exotérmicos como reações de combustão e eliminação de componentes orgânicos, todos eles acompanhados por uma perda considerável de massa. No segundo estágio há uma perda de massa de ~35%, acompanhada por um acentuado pico exotérmico, característico do processo Pechini, que ocorre principalmente devido a decomposição das cadeias orgânicas e reações de combustão e cristalização (Tai & Lessing, 1992; Qiu et al., 2007; Silva et al., 2006). O terceiro estágio de decomposição térmica apresentou um pico exotérmico em torno de 940 °C (Detalhe na Figura 4.1a). Este último estágio foi melhor observado quando realizada a medida no pó após précalcinação a 600°C/5h, mostrando que o processo exotérmico vem acompanhado por uma pequena perda de massa (Fig. 4.1b). Este resultado sugere que uma temperatura de calcinação em torno de 1000 °C deve ser usada para obtenção da fase cristalina.

A fim de entender melhor o processo de formação da fase cristalina, foram realizadas medidas de difração de raios X em diversas temperaturas para a amostra SAED01 calcinada em forno e sob atmosfera ambiente (Fig. 4.2). É possível notar que a cristalização da fase  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  ocorre entre 600 °C e 800 °C, sem a presença de fases espúrias, estando esta temperatura dentre as mais baixas já obtida para este material (Escribano et al., 2005; Chen et al., 2011; Wiglusz et al., 2011; Xue et al., 2012; Wang & Zhu, 2004; Liyuan et al., 2011). A cristalização ocorre em uma faixa de temperatura diferente da sugerida pelas curvas de DTA/TG devido a cinética das reações durante a análise térmica ser diferente da ocorrida no forno. Observe-se uma modificação na intensidade relativa entre os picos referentes aos planos cristalinos ( $\bar{2}11$ ) ( $\theta = 28.41^\circ$ ) e (220) ( $\theta = 29.31^\circ$ ). Isto ocorre porque o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  apresenta duas fases cristalinas distintas podendo ser estabilizadas à temperatura ambiente (hexagonal e monoclinica) e cujos picos principais se sobrepõem (Escribano et al., 2005). No presente caso, as duas fases aparecem simultaneamente, porém à medida que a temperatura de calcinação aumenta há uma mudança na intensidade relativa entre os picos, indicando o favorecimento da fase monoclinica (Escribano et al., 2005; Shafia et al., 2011).



**Figura 4.2 - Difratoograma de raios X do SAED01 calcinado em diferentes temperaturas no forno convencional mostrando o processo de formação das fases.**

Na Figura 4.3a são apresentados os difratogramas de raios X do SAED2\_1 calcinado a 800 °C, 1050 °C e 1250 °C. O comportamento foi basicamente o mesmo do observado para o SAED01, porém quando calcinado a 1250 °C ocorre o surgimento de uma fase espúria, estabilizada com o aumento da temperatura. Devido à baixa intensidade do pico e aliado ao fato das reflexões do  $\text{EuAlO}_3$  e  $\text{DyAlO}_3$  serem bem coincidentes não foi possível identificar qual delas prevalece, desse modo nomeou-se esta segunda fase como  $\text{LnAlO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  ou  $\text{Dy}$ ). Na Figura 4.3b é apresentado o difratograma de raios X para amostras com diferentes concentrações de Eu e Dy (SAED2\_1, SAED1\_05 e SAED01). Nestes difratogramas fica clara a dependência desta segunda fase com a concentração dos dopantes. Constatou-se que, à medida que a concentração dos terras raras aumenta ocorre um aumento na intensidade da reflexão referente a fase  $\text{LnAlO}_3$ . Esta segregação também foi observada por Saines et al. (2006), que estudaram a distribuição de dopantes nos aluminatos e galatos alcalinos terrosos. Os autores observaram a formação da fase  $\text{EuAlO}_3$  para amostras calcinadas em atmosfera ambiente. De acordo com os autores, a baixa solubilidade desses íons de valência III deve-se a dois fatores: (i) A valência da ligação do íon no sítio alcalino terroso ser menor que II, fenômeno chamado de *underbond*, e (ii) o raio iônico do íon terra-rara não é compatível com o sítio do  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Eu}^{3+} = 0,947 \text{ \AA}$ ,  $\text{Dy}^{3+} = 0.912$ ,  $\text{Sr}^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$ ) (Shanom, 1976).

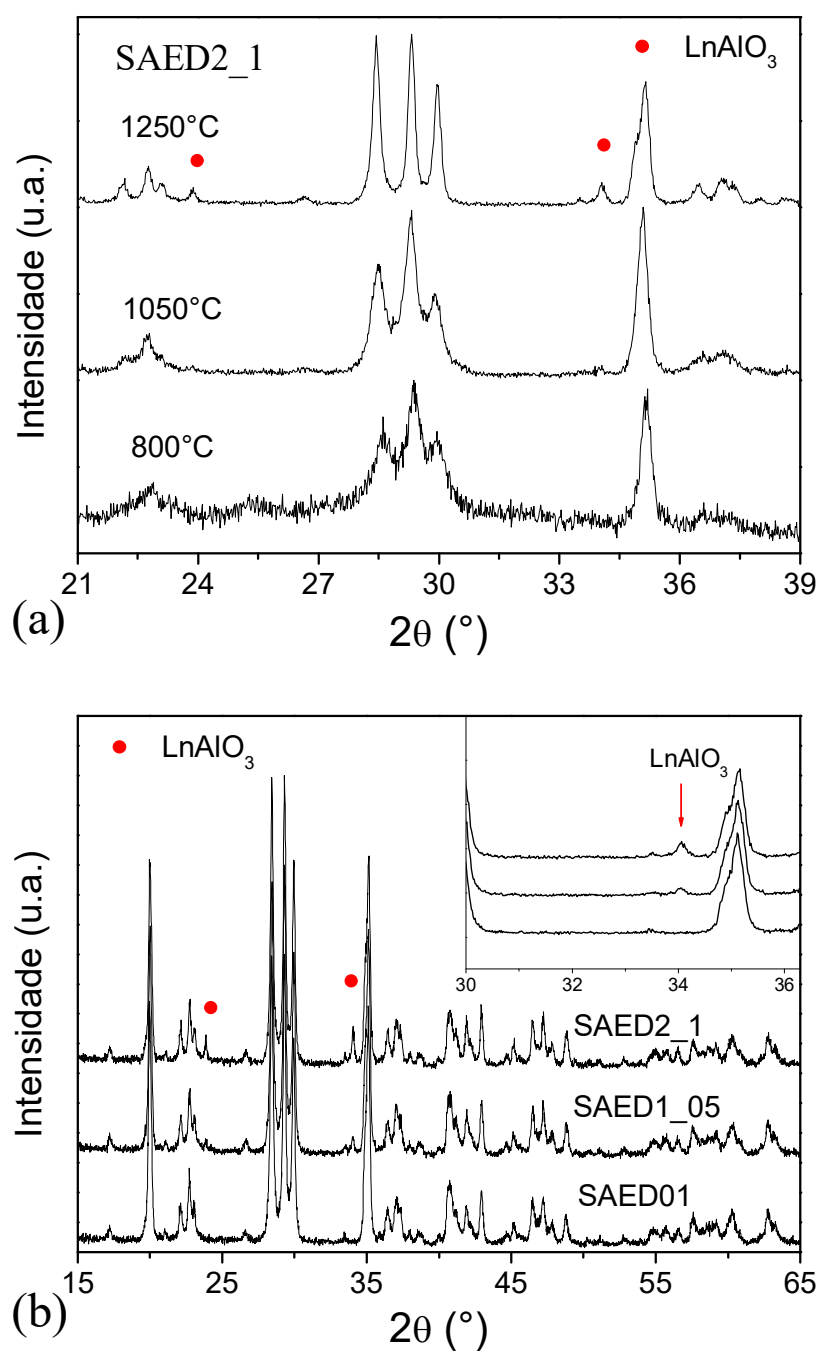


Figura 4.3 - Difratoograma de raios X de: (a) SAED2\_1 em diversas temperaturas, mostrando o surgimento da fase  $\text{LnAlO}_3$ ; (b) Dependência da intensidade do pico da fase  $\text{LnAlO}_3$  com a concentração dos dopantes.



## 4.2 Sinterização

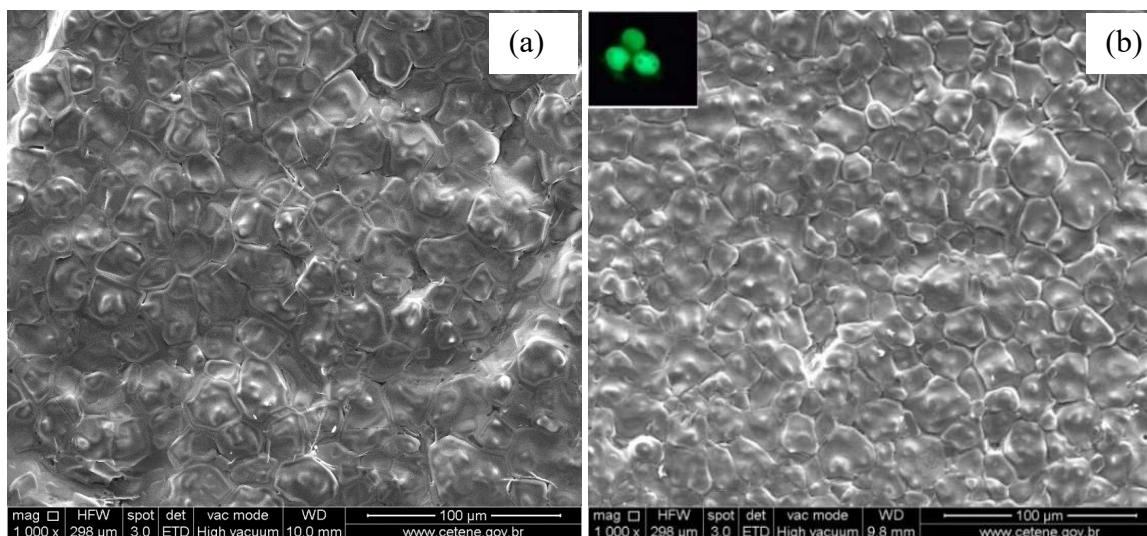
Um fenômeno importante que pode ocorrer durante o processo de sinterização em cerâmicas de SAED é a redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$ . Esse processo de redução usualmente se dá pela utilização de atmosfera redutora durante o aquecimento, frequentemente com a utilização de uma mistura gasosa de  $\text{N}_2:\text{H}_2$  (95%/5%) (Rezende et al., 2011). Objetivando entender melhor como ocorre a redução do európio nestes materiais foram utilizados três procedimentos distintos de sinterização: (i) Sinterização a laser em atmosfera aberta (L), (ii) Sinterização em forno a vácuo (V) e (iii) Tratamento das amostras sinterizadas a laser em forno a vácuo (LV). Como o íon  $\text{Eu}^{2+}$  é o responsável pela luminescência de interesse, os resultados que serão abordados nesta seção sempre visam além do melhoramento da microestrutura cerâmica, a intensificação do efeito óptico.

### 4.2.1 Sinterização a laser

Diante dos inúmeros testes de sinterização a laser que foram realizados, e com o objetivo de facilitar a escolha da condição de sinterização, características observáveis a olho nu foram utilizadas como método inicial de seleção das amostras, por exemplo: a intensidade da luminescência imediatamente após cessada a exposição da amostra à luz ultravioleta; e características superficiais como a presença ou não de trincas e possível fusão superficial. De posse das amostras selecionadas pelas características a olho nu, foram realizadas análises de microscopia eletrônica a fim de uma avaliação mais precisa.

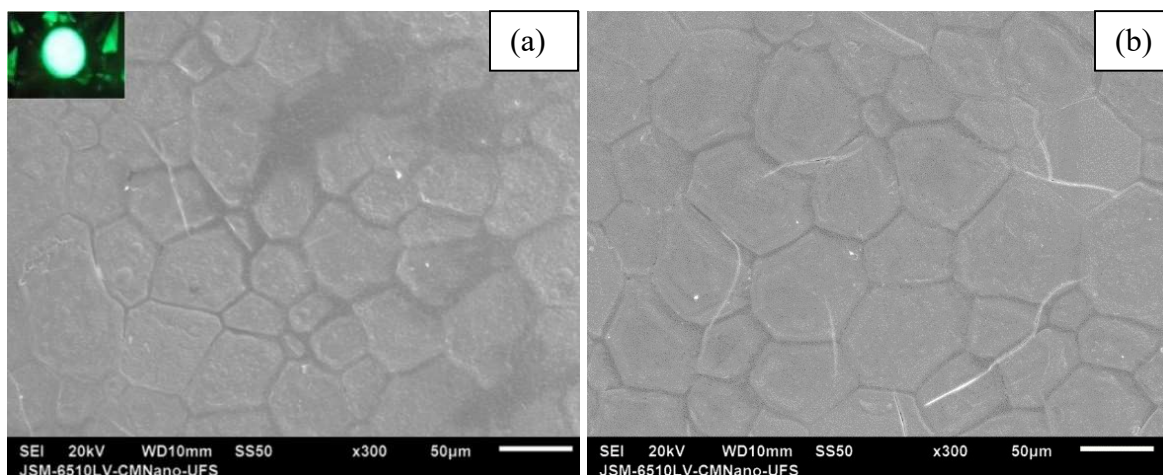
Testes iniciais de sinterização para a amostra SAED2\_1L realizados previamente em nosso grupo de pesquisa são apresentados na Figura 4.4 (Souza & Silva, 2012). É possível observar que o processo de densificação da cerâmica não aconteceu por completo, apresentando uma morfologia de grão disforme. Nota-se também a presença de trincas superficiais (Fig. 4.4a), ocasionadas possivelmente devido à alta taxa de resfriamento (estimada em aproximadamente 2200 °C/min). Outro fato que pode ser constatado é a diferença de tamanho de grãos entre o centro e a borda da cerâmica, gerado devido ao gradiente de temperatura ocasionado pelo perfil gaussiano do feixe laser. No entanto, as amostras sinterizadas nestas condições já apresentaram uma luminescência na cor verde com alta intensidade e longa duração, quando irradiadas sob luz ultravioleta ou mesmo visível (detalhe na Fig. 4.4b). Este é um indicativo de que o processo de redução do európio ocorreu, pois a emissão característica do  $\text{Eu}^{2+}$  nesta matriz é na região do verde (Matsuzawa et al., 1996), enquanto que o  $\text{Eu}^{3+}$  emite no vermelho (Binnemans, 2015). Diante destes aspectos,

outros testes com diferentes condições de sinterização e objetivando melhores resultados foram realizados.



**Figura 4.4 – Imagens de MEV (modo SE) da superfície das cerâmicas de SAED2\_1L sinterizadas a laser com patamar de 2,5 W/mm<sup>2</sup> por 30s (a) centro (b) borda (Souza, 2014).**

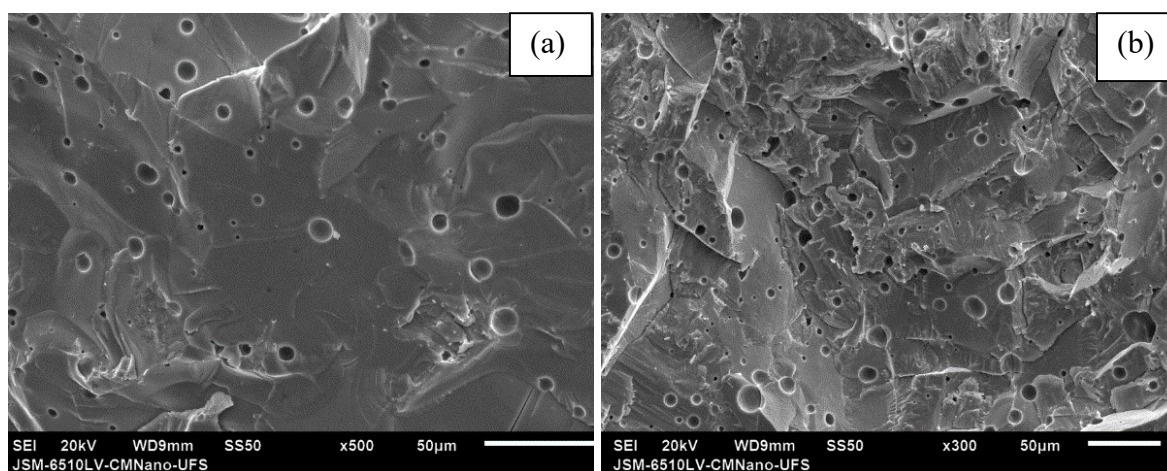
O primeiro procedimento adotado foi aumentar a densidade de potência do feixe laser incidente. Na Figura 4.5 são apresentadas imagens das regiões de centro (Fig. 4.5a) e borda (Fig. 4.5b) da cerâmica de SAED2\_1L sinterizada a  $P_{max} = 3,5 \text{ W/mm}^2$  por 30s. É possível perceber que as trincas superficiais persistem, porém a microestrutura tornou-se bem definida e homogênea sem distinções entre centro e borda. Também foi observado um aumento da intensidade luminescente a olho nu. Variações no tempo de patamar foram realizadas mas não demonstraram influência significativa na microestrutura, nem nas características a olho nu.



**Figura 4.5 – Imagens de MEV (modo SE) da superfície da cerâmica de SAED2\_1L sinterizada a laser com aumento da densidade de potência de patamar para  $P_{max} = 3,5 \text{ W/mm}^2$  por 30s. (a) centro e (b) borda.**

Outro parâmetro analisado foi a espessura das cerâmicas antes da sinterização, ou seja, cerâmicas à verde (antes da sinterização). Este parâmetro foi controlado realizando a pesagem do pó a ser prensado mantendo a pressão de compactação constante, 90 Kgf. Inicialmente foram utilizadas cerâmicas com massa de 0,0420 g que apresentaram espessuras em torno de 2 mm, porém os testes mostraram que essas cerâmicas não apresentavam boa densificação volumétrica e então foram testadas outras duas espessuras, de 1,2 mm (0,0250 g) e 0,7 mm (0,0170 g). Ambas apresentaram resultados semelhantes, portanto foi adotado para a sequência do trabalho amostras com 0,0250 g e 1,2 mm de espessura.

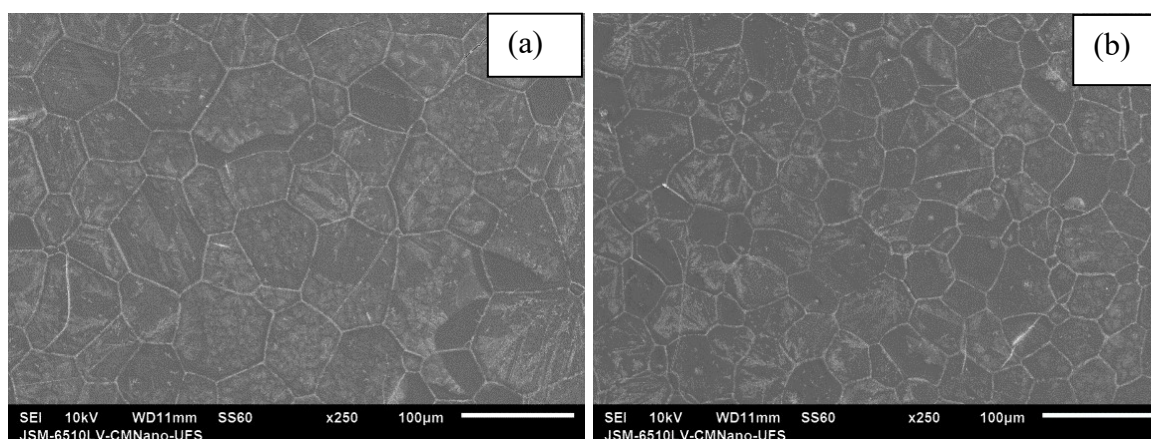
Na Figura 4.6 são apresentadas as imagens de fratura das cerâmicas com 0,7 mm (Fig. 4.6a) e 1,2 mm (Fig. 4.6b). Em ambas as amostras há incidência de poros internos que não são vistos superficialmente, e estão relacionados à velocidade do processamento e o aprisionamento de gases. Outros testes também foram realizados variando as condições de calcinação do pó, porém em todos os casos houve a incidência de poros internos. Portanto, decidiu-se utilizar o pó sem nenhum tipo de tratamento térmico após o processo de pré-calcinação a 600 °C por 5h (ver Fluxograma, Fig.3.2, seção 3.1).



**Figura 4.6 – Imagens de MEV (modo SE) das superfícies fraturadas das cerâmicas de SAED2\_1L sinterizadas a  $P_{max} = 3,5 \text{ W/mm}^2$  por 30s, com diferentes espessuras. (a) 0,7 mm e (b) 1 mm. As imagens foram feitas no centro da cerâmica.**

Um problema comum enfrentado no processamento de cerâmicas a laser é a heterogeneidade centro-borda do corpo cerâmico (Silva, 2006). Com o intuito de solucionar essa questão, um esforço conjunto do grupo de pesquisa encontrou como melhor alternativa a confecção de uma base para sinterização. A base foi produzida do mesmo material a ser sinterizado, com um rebaixo no centro, suficiente para acondicionar a amostra. Com isso foi possível obter uma grande redução do gradiente de temperatura entre o centro e borda da

amostra, resultado de uma menor perda de calor para o ambiente, conseguindo dessa forma uma melhor homogeneidade dos corpos cerâmicos. Essa simples mudança possibilitou a redução da potência utilizada para a sinterização, otimizando o processo de sinterização. Portanto, o programa de sinterização utilizado no decorrer do trabalho para todas as demais composições estudadas foi padronizado da seguinte forma: inicialmente parte-se a uma taxa de  $0.01 \text{ W/mm}^2\cdot\text{s}$  até  $0.28 \text{ W/mm}^2 \text{ s}$  que é mantida por 20 s, em seguida a densidade de potência é mais uma vez elevada, agora a uma taxa de  $0.06 \text{ W/mm}^2\cdot\text{s}$  até atingir a densidade de potência máxima de  $3.10 \pm 0.08 \text{ W/mm}^2$  que é mantida por 30s, e após esse patamar a potência é gradualmente diminuída durante 17 s até o desligamento do laser e resfriamento natural da amostra. Na Figura 4.7 são apresentadas as imagens de MEV do centro e da borda da cerâmica SAED2\_1L sinterizada nesta condição. Esta cerâmica apresentou grãos e contornos bem definidos com uma boa homogeneidade do tamanho de grão e sem diferenças entre centro e borda.

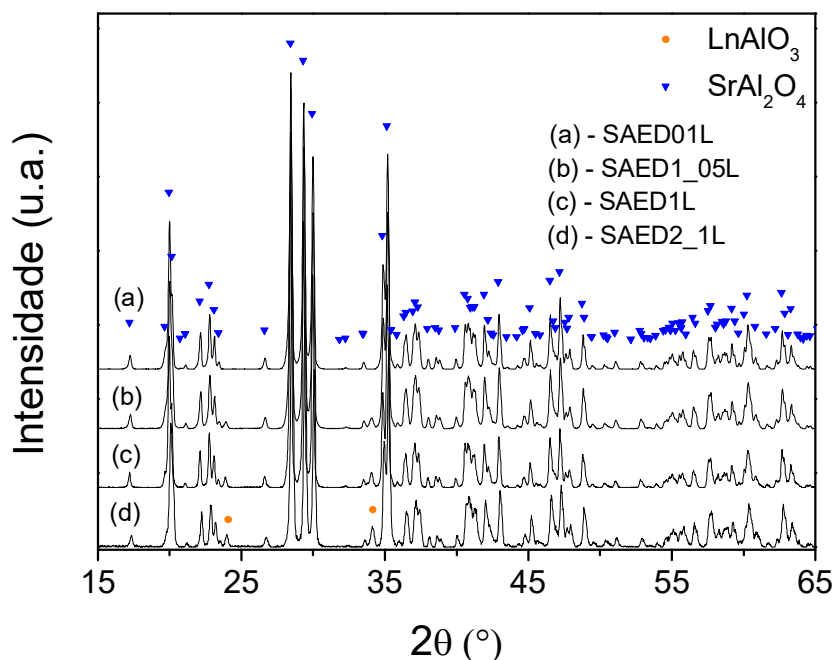


**Figura 4.7 – Imagens de MEV (modo SE) da cerâmica sinterizada na base rebaxada a  $3.10 \text{ W/mm}^2$  por 30s (a) centro, (b) borda mostrando a boa homogeneidade da amostra.**

Na Figura 4.8 são apresentados os difratogramas de raios X de algumas das composições sinterizadas no laser. Pode ser visto que além da fase desejada,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , há uma pequena quantidade da fase espúria  $\text{LnAlO}_3$ . O mesmo comportamento foi encontrado para as demais composições. Assim como nas amostras calcinadas no forno (sec. 4.1), nas cerâmicas sinterizadas a laser também é observado que há um aumento na quantidade da fase espúria à medida que eleva-se a concentração de dopantes. Portanto é de se esperar que a mesma explicação dada para o processo em forno convencional seja válida para o caso da sinterização a laser, que como mencionado também ocorre em ambiente sem controle de atmosfera. Porém, um outro fator pode estar favorecendo à segregação desta fase durante o processamento a laser, a alta velocidade de sinterização. Pois, como relatado em trabalho



recente do grupo (Silva et al., 2016), foi observado o favorecimento da segregação de  $Mn^{3+}$  em amostras de  $BaTiO_3$  sinterizadas a laser.



**Figura 4.8 - Difratogramas para diversas concentrações sinterizadas no laser evidenciando a fase espúria  $LnAlO_3$  e sua dependência com a concentração.**

Para avaliar a influência da concentração de dopantes na sinterização a laser e proceder com análises químicas foram realizadas imagens de microscopia utilizando o sinal de elétrons retroespalhados e medidas de EDS. Na Figura 4.9 estão apresentadas as imagens obtidas através da detecção de elétrons retroespalhados e o EDS em modo de mapa e linha da cerâmica SAED2\_1L. A partir da imagem pode-se notar contraste entre a região de grão e contorno na amostra, indicando a presença de íons mais densos na região de contorno (regiões mais claras). Realizando a medida de EDS em modo de varredura linear é possível identificar a variação da composição em função da posição. Pode-se notar que próximo ao contorno de grão há um aumento na concentração dos dopantes e simultaneamente uma diminuição na concentração do estrôncio. Esta segregação de dopantes fica também evidente nos mapas de composição. Fenômeno semelhante pôde ser observado para as demais composições, como apresentado na Figura 4.10a e b para as amostras SAED1 e SAED05\_1, respectivamente, evidenciando também uma diminuição na fase segregada com a diminuição na concentração dos dopantes. Somente a amostra SAED01 não apresentou segregação de fases no contorno, como pode ser visto na Figura 11 em que o EDS realizado em modo de linha não apresenta variação composicional. Confrontando estes resultados com os padrões

de difração, é possível concluir que os terras raras que segregam no contorno de grão formam a fase secundária  $\text{LnAlO}_3$ .

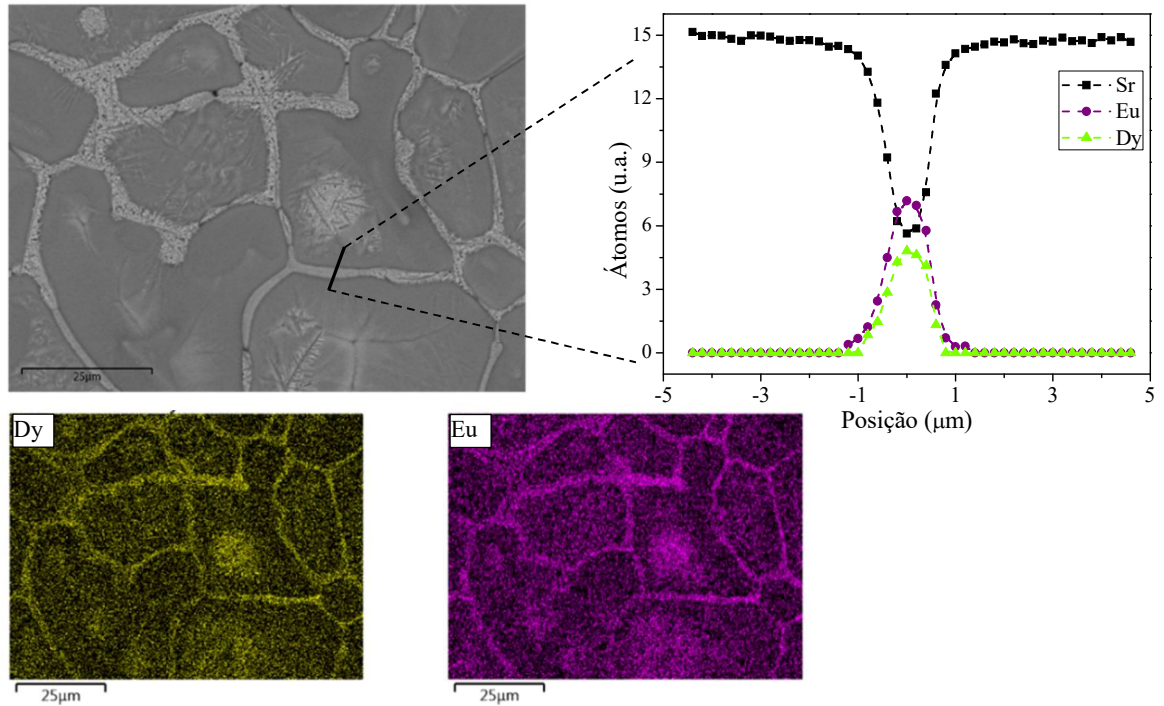


Figura 4.9 – Imagem de MEV (modo BSE) e EDS em mapa e linha da amostra SAED2\_1L mostrando a segregação de fase rica em Eu e Dy na região de contorno de grão.

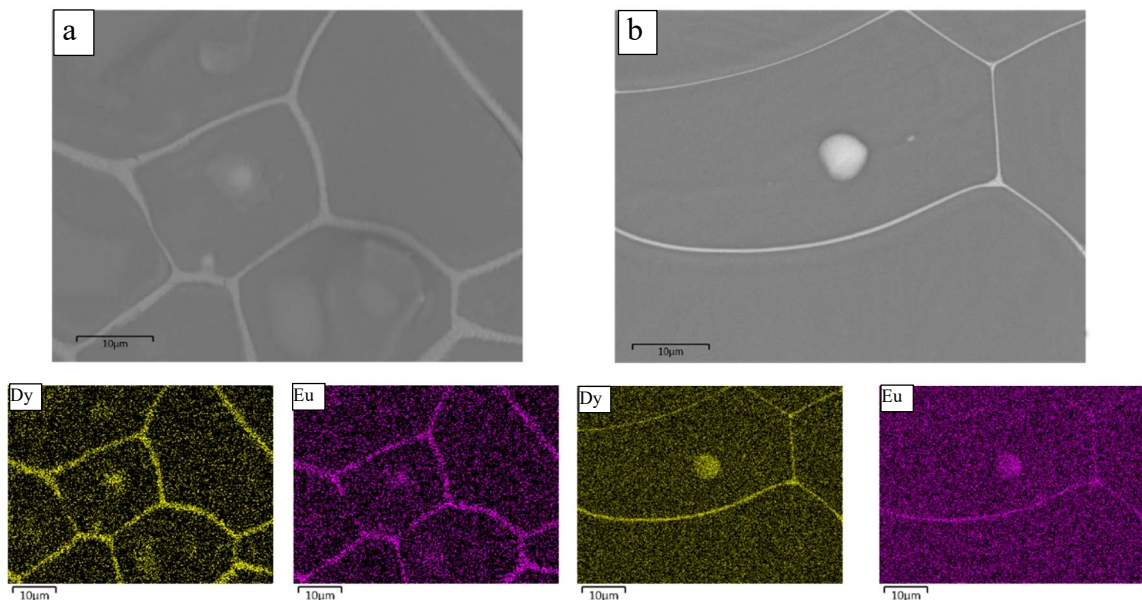
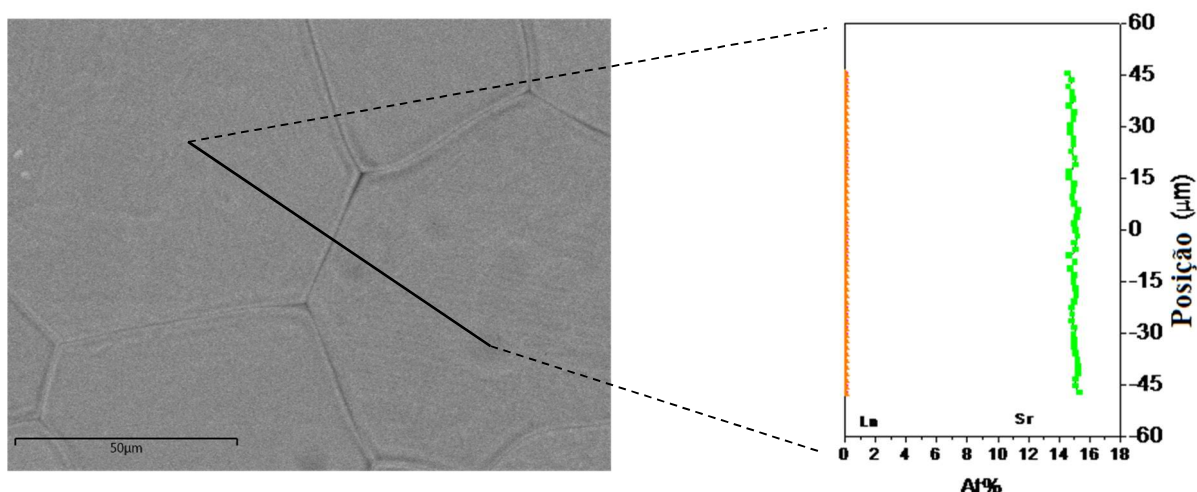
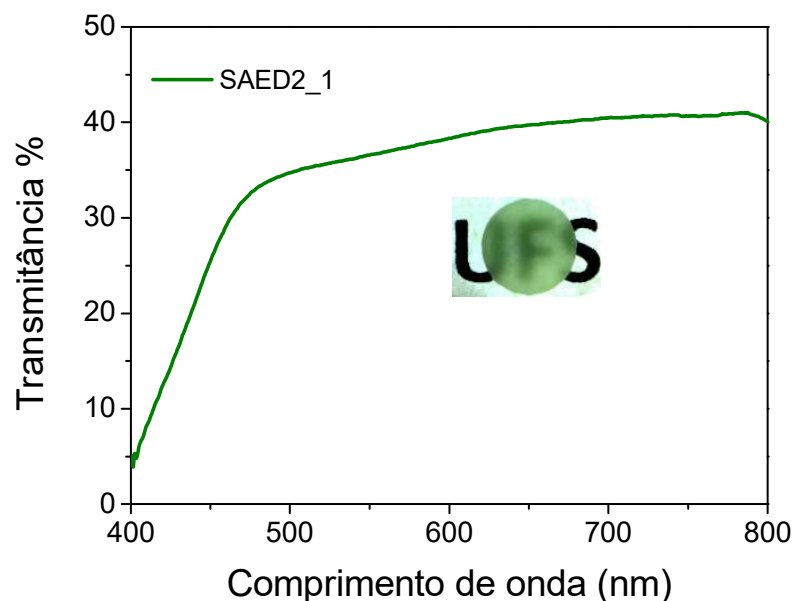


Figura 4.10 – Imagem de MEV (modo BSE) e EDS em mapa das amostras SAED1\_05L (a) e SAED05\_1L (b) evidenciado a segregação de fase rica em Eu e Dy no contorno de grão.



**Figura 4.11** – Imagem de MEV (modo BSE) e EDS em linha da amostra SAED01L, mostrando que não há segregação dos dopantes na região de contorno de grão.

Uma característica observada nessas cerâmicas é que ao serem colocadas contra a luz elas apresentaram-se translúcidas. Para quantificar essa característica foram realizadas medidas de transmitância difusa. Na Figura 4.12 tem-se a curva de transmitância para a amostra SAED2\_1L. Pode-se observar que a cerâmica apresenta uma transparência próxima de 40% na região visível. Em detalhe na Figura 4.12 também é apresentada uma fotografia da cerâmica, onde é possível ler os caracteres através da amostra, ficando evidente a sua característica de transparência. Esta característica tem influência tanto em aplicações como nas propriedades luminescentes da cerâmica, como será discutido mais à frente.



**Figura 4.12** – Curva de transmitância da cerâmica SAED2\_1L com espessura de 0,5 mm. Em detalhe é apresentada uma fotografia da cerâmica na qual é possível ler os caracteres UFS através da amostra.

#### 4.2.2 Sinterização a vácuo

Outro procedimento utilizado para a sinterização das cerâmicas foi a sinterização a vácuo. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min até atingir a temperatura de 1000 °C, e de 2 °C/min até 1600 °C com patamar de 6 horas. Neste ponto é importante ressaltar uma modificação na nomenclatura, essas amostras terão sufixo V referente à sinterização em forno a vácuo.

Na Figura 4.13a é apresentada a imagem de MEV, em modo BSE, da superfície da cerâmica SAED2\_1V. Pode-se notar que a cerâmica apresenta elevada porosidade e algumas regiões mais claras, características de íons mais densos. Na Figura 4.13b tem-se uma região ampliada desta mesma amostra, na qual é possível ver claramente a presença de pontos mais claros na superfície do grão. Apesar disso, o EDS feito em linha na região de contorno mostra-se homogêneo. Realizando uma medida de EDS em um dos pontos claros, observa-se que seu espectro é caracterizado pela forte incidência de Dy, entretanto não foi detectado nenhum sinal de segregação relacionada ao Eu.

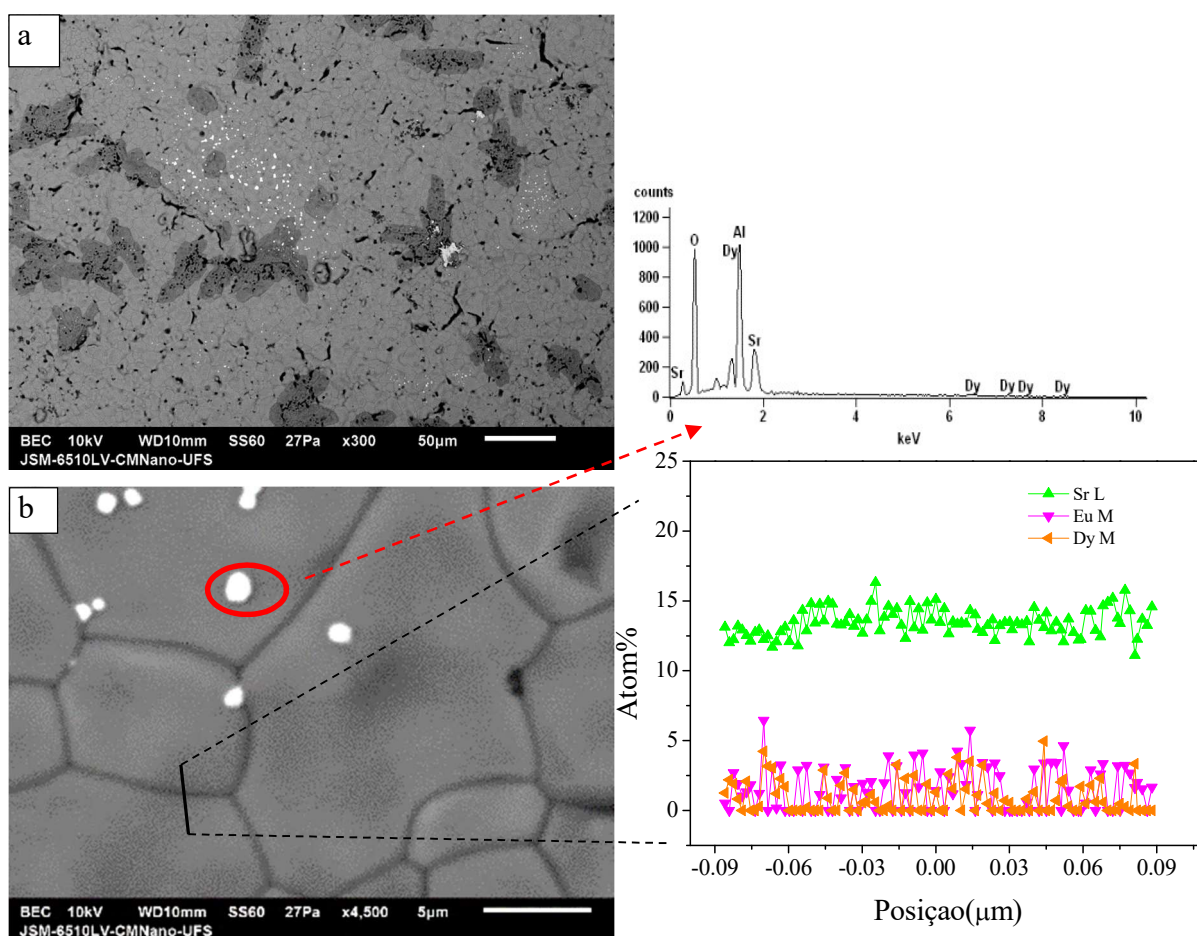
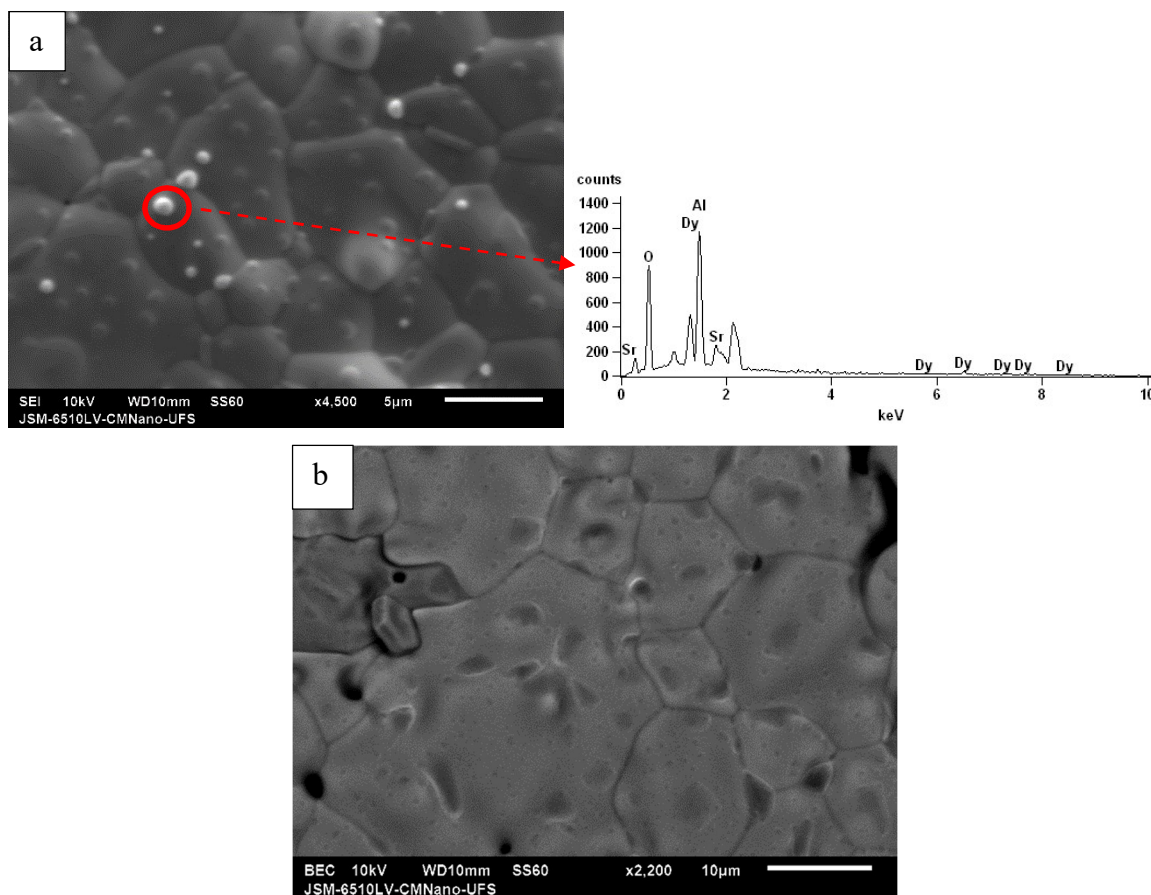


Figura 4.13 – Imagem de MEV (modo BSE) da amostra SAED2\_1V mostrando o alto índice de porosidade (a) e a segregação de Dy destacando o espectro de EDS, e o EDS em linha na região de contorno (b).



De acordo com a Figura 4.14a, a amostra SAED01\_2V (2mol% Dy) também apresenta as mesmas característica de segregação da amostra SAED2\_1V. Entretanto, a Figura 14b mostra que a amostra SAED2\_01 (2mol% Eu) não tem qualquer indício de segregação. Estes fatos sugerem que nas amostras produzidas em forno a vácuo há ainda segregação de fase, que deve estar relacionada principalmente ao codopante (Dy).



**Figura 4.14 – Imagens de MEV (modo BSE) das cerâmicas SAED01\_2V (a) e SAED2\_01V (b) mostrando a segregação em (a) que não existe em (b).**

Na Figura 4.15 estão apresentados os difratogramas das amostras SAED2\_1V, SAED01\_2V e SAED2\_01V. É possível observar que nas amostras cuja segregação de Dy foi encontrada há picos relacionados a uma segunda fase, identificada como  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (PDF nº 042-0169). Note que a amostra SAED2\_01 não apresenta nenhuma outra reflexão além das que são características do próprio aluminato de estrôncio, corroborando com os resultados de MEV e EDS anteriores. Além disso, esses resultados sugerem uma maior incorporação do Eu nessas amostras, já que a segregação de fases foi relacionada apenas ao íon Dy.

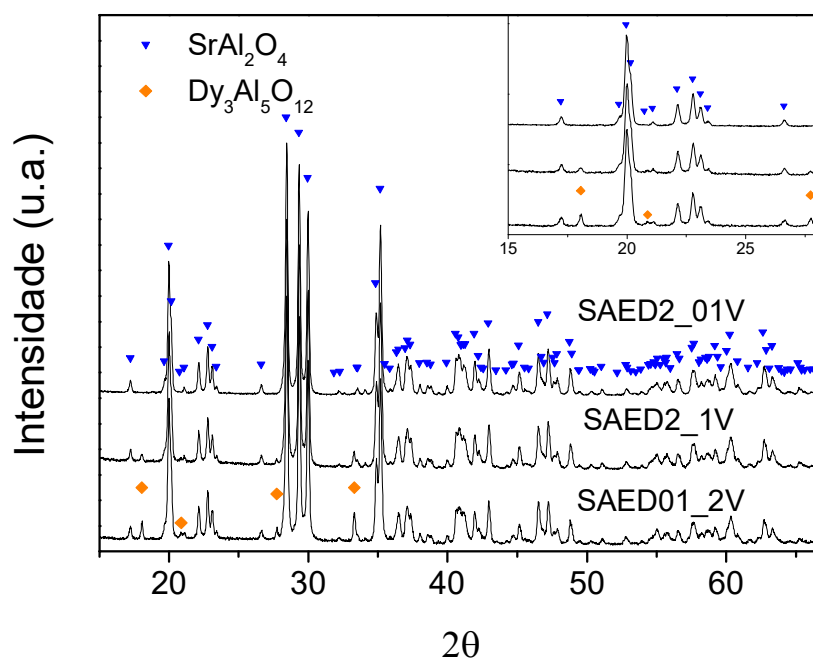
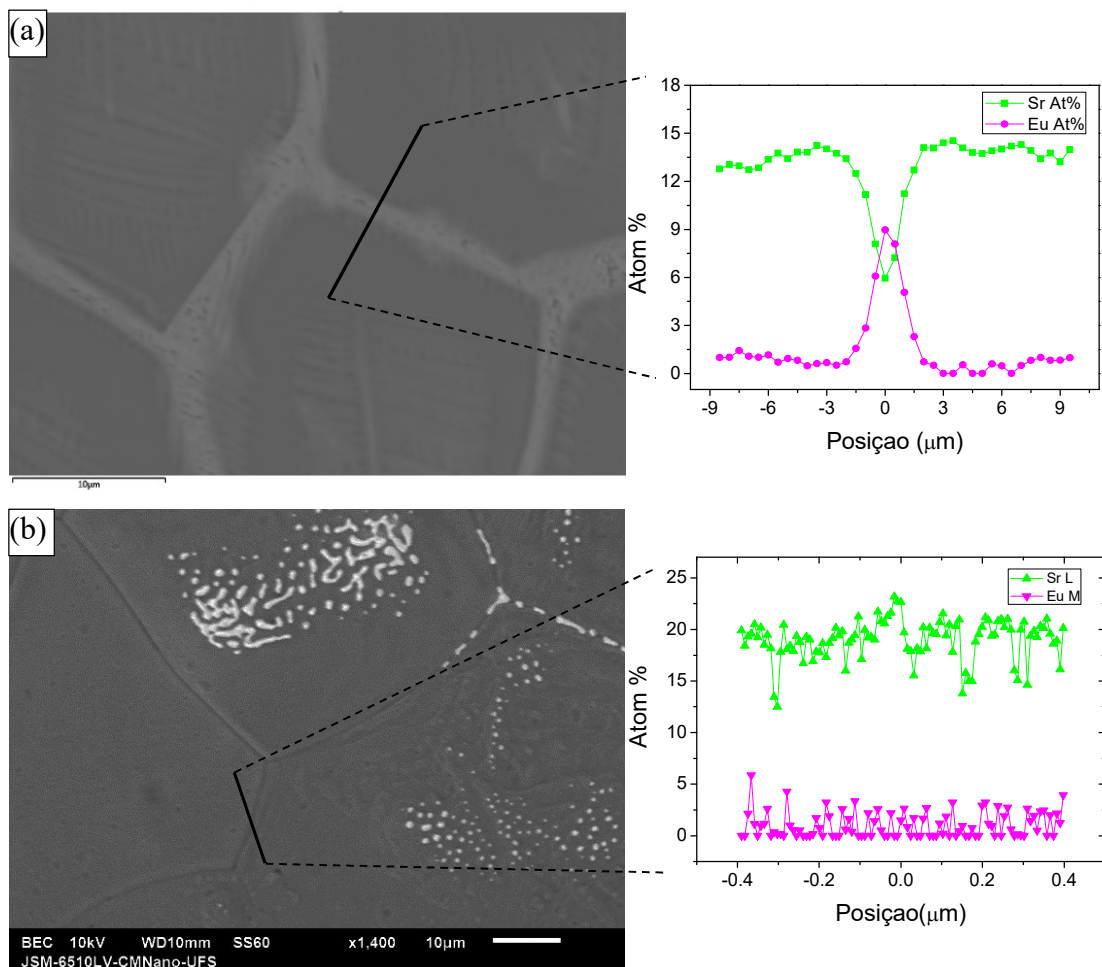


Figura 4.15 – Dfratogramas do SAED2\_1V e SAED01\_2V, mostrando o surgimento da fase espúria relacionada ao Dy.

#### 4.2.3 Tratamento a vácuo das amostras sinterizadas a laser

O terceiro método adotado foi um tratamento térmico em forno a vácuo das cerâmicas já sinterizadas no laser. Agora mais uma modificação na nomenclatura faz-se necessária, trocando-se a terminação para LV. Neste procedimento, as cerâmicas foram colocadas no forno a vácuo nas mesmas condições das que foram apenas sinterizadas a vácuo (1600 °C/6h).

Na Figura 4.16a e 4.16b são apresentadas as imagens de MEV e os espectros de EDS medido em linha das amostras SAED2\_01L e SAED2\_01LV (2mol% Eu), nas quais a única diferença é o tratamento posterior em forno a vácuo. Como pode ser visto, após o tratamento a vácuo houve uma redução da segunda fase na região de contorno de grão, porém ainda são observadas regiões com segregação caracterizadas pelas partes mais claras na imagem.



**Figura 4.16 - Imagens de MEV (modo BSE) e EDS das amostras SAED2\_01L (a) e SAED2\_01LFv (b) comparando a segregação antes e depois do tratamento em vácuo.**

Por outro lado, o mesmo tratamento realizado na amostra SAED01\_2L (2mol% Dy) não foi suficiente para eliminar a fase espúria no contorno, como pode ser claramente identificada a partir das Figuras 4.17 a e b. Na Figura 4.18 são apresentadas a imagem de MEV e o espectro de EDS da amostra SAED2\_1LV, em que é possível perceber um aumento na porcentagem de íons de Dy seguida de uma diminuição dos íons de Sr na região de contorno de grão, sem qualquer alteração significativa na contagem dos íons de Eu. Estes resultados mostram que a fase  $\text{EuAlO}_3$  é mais facilmente eliminada do que a fase  $\text{DyAlO}_3$  durante o tratamento térmico em forno a vácuo.

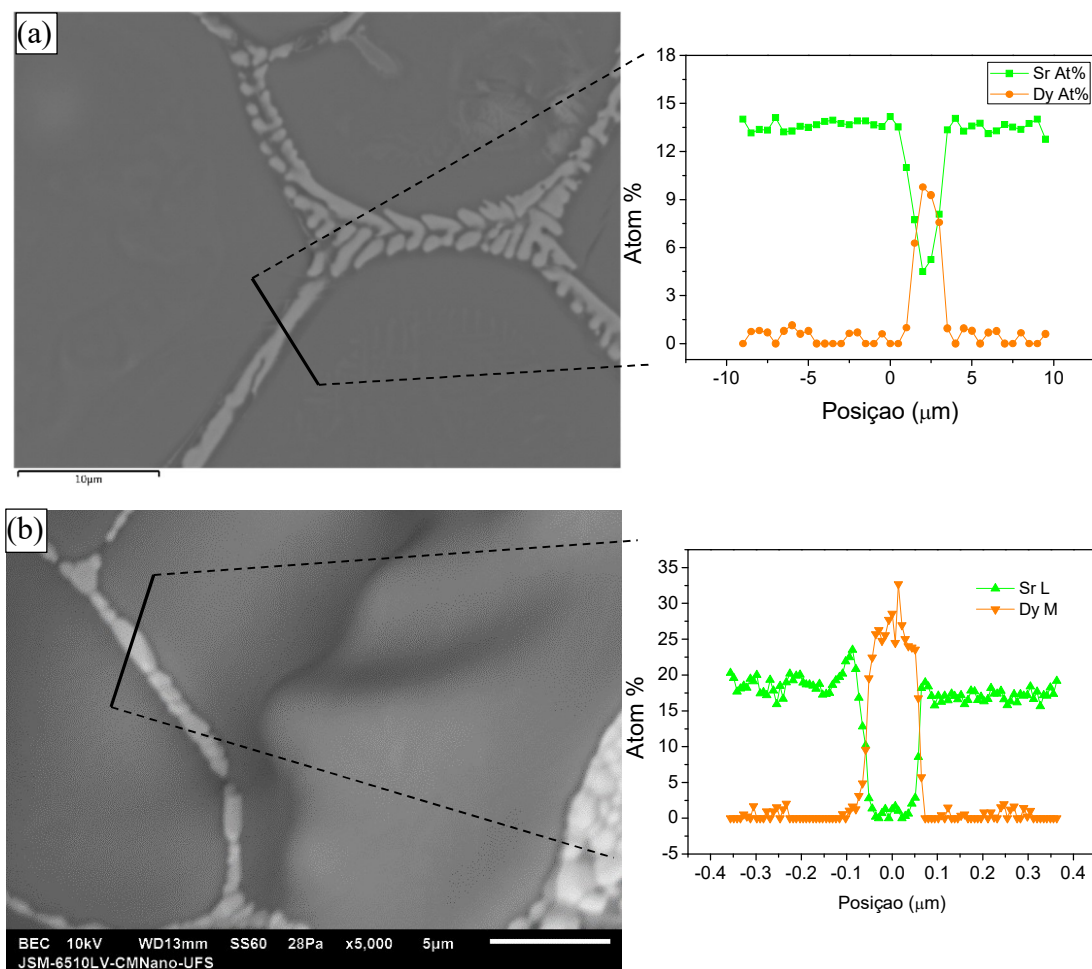


Figura 4.17 – Imagens de MEV (modo BSE) e EDS das amostras SAED01\_2L (a) e SAED01\_2LV (b) comparando a segregação antes e depois do tratamento em vácuo.

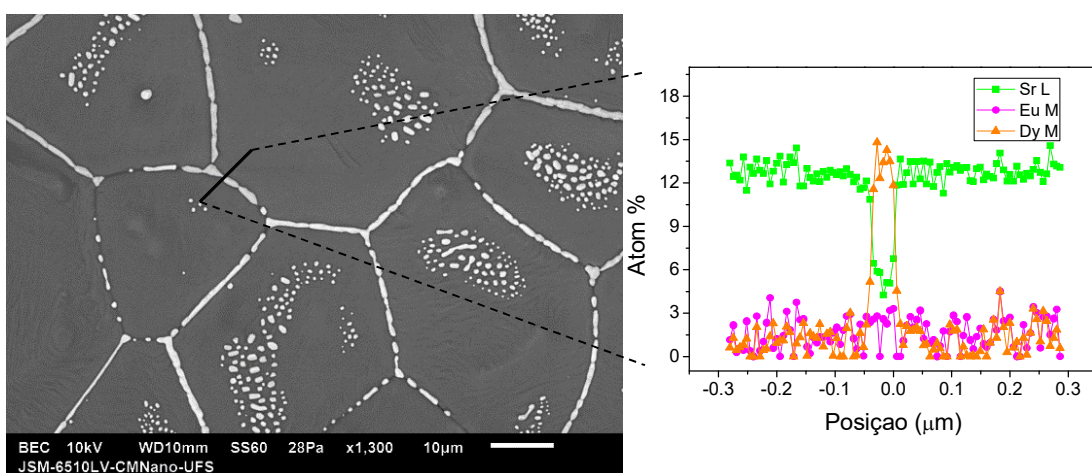


Figura 4.18 – Imagem de MEV (modo BSE) e EDS da amostra SAED2\_1LV mostrando a segregação de Dy após o tratamento em vácuo.

#### 4.2.4 Conclusões parciais

De acordo com os resultados obtidos até o momento é possível fazer algumas colocações que posteriormente serão utilizadas nas próximas seções.

Pós de aluminato de estrôncio dopados com diversas concentrações de dopantes foram sintetizados com sucesso por meio do método Pechini. Os pós com baixa concentração de dopantes apresentaram cristalização de fase única  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  abaixo de 800 °C, sendo esta temperatura uma das mais baixas já reportadas. Para concentrações mais elevadas foi observada, além da fase majoritária  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , uma pequena quantidade da fase  $\text{LnAlO}_3$  (Ln = Eu ou Dy) após tratamento a 1250°C.

Foi desenvolvido com sucesso um procedimento adequado e eficiente para a sinterização a laser de cerâmicas de SAED, obtendo amostras com boas características microestruturais sem distinção entre centro o borda do corpo cerâmico. As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram-se translúcidas na região visível, com transmitância difusa em torno de 40% e luminescência persistente visível a olho nu quando excitadas com UV ou mesmo luz visível. Todas as amostras apresentaram estrutura monoclinica, ideal para a propriedade de luminescência persistente, porém foi observada a presença de uma pequena quantidade da fase espúria  $\text{LnAlO}_3$ . Por meio dos resultados de EDS foi possível observar que a fase  $\text{LnAlO}_3$  segrega principalmente na região de contorno de grão, e que após o tratamento das cerâmicas sinterizadas a laser em forno a vácuo há uma redução considerável da fase  $\text{EuAlO}_3$  segregada.

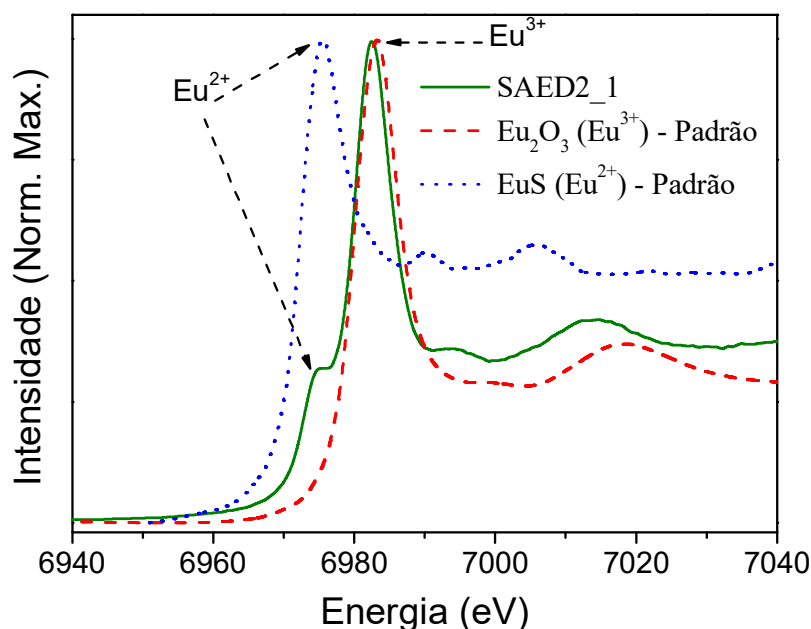
Quando sinterizadas em forno a vácuo, as cerâmicas apresentaram alta porosidade, quando comparado com as cerâmicas sinterizadas a laser. De acordo com as medidas de difração de raios X, estas cerâmicas apresentaram a fase  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  monoclinica majoritária, com uma pequena quantidade da fase espúria  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  em amostras com alta concentração de Dy. Entretanto, não foi encontrado nenhum indício de segregação do Eu nestas amostras.

Finalmente, três conjuntos de amostras foram produzidas: i) a cerâmica sinterizada a laser; ii) a cerâmica sinterizada em forno a vácuo; e iii) a cerâmica sinterizada a laser com posterior tratamento térmico em forno a vácuo. Nas seções seguintes serão apresentados e discutidos resultados de XANES e de caracterização fotoluminescente destes três conjuntos de cerâmicas visando sua caracterização e o entendimento do processo de luminescência persistente no SAED. Note que a nomenclatura adotada possui a terminação: L para cerâmicas sinterizadas a laser; V para cerâmicas sinterizadas em forno a vácuo; e LV para as cerâmicas sinterizadas a laser com posterior tratamento térmico em forno a vácuo.

### 4.3 - Estudo do processo de redução do $\text{Eu}^{3+}$ no $\text{SrAl}_2\text{O}_4$

#### 4.3.1 - Caracterização do estado de valência do Eu

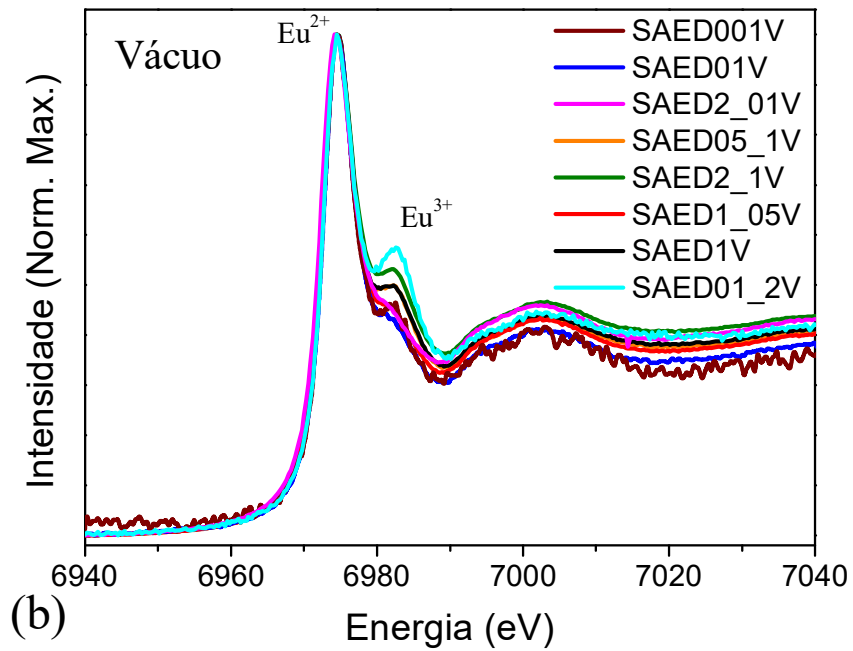
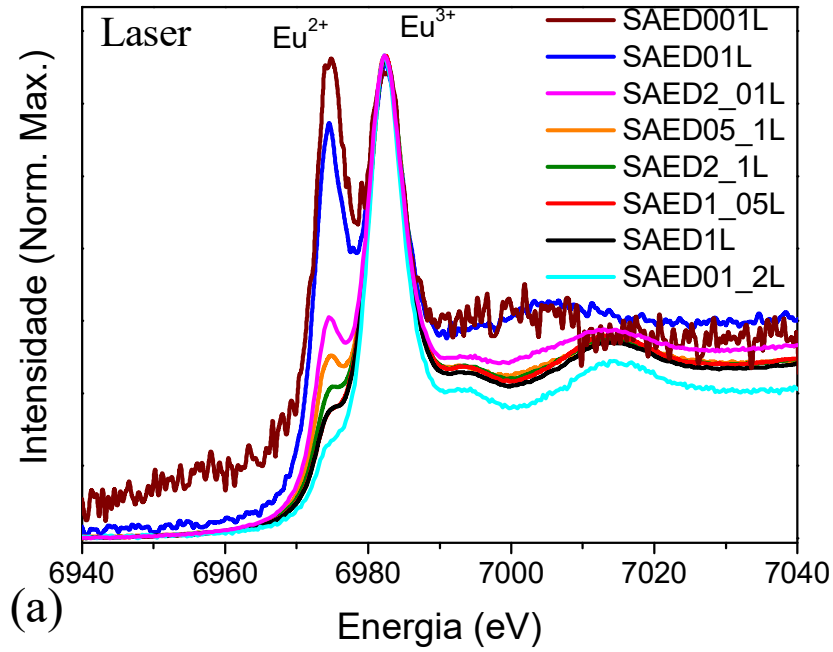
Na Figura 4.19 são apresentados os espectros de absorção de raios X na região de XANES da amostra SAED2\_1L e dos padrões de  $\text{Eu}^{2+}$  (EuS) e de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). Como pode ser visto, os padrões apresentam espectros distintos com picos principais centrados em 1974,5 eV e 182,5 eV, correspondendo à absorção dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  respectivamente. De acordo com a intensidade relativa entre os dois picos de absorção pode-se concluir que a quantidade de  $\text{Eu}^{2+}$  é menor que a de  $\text{Eu}^{3+}$ , na proporção  $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}} = 0,33$ . Visando reduzir a quantidade de espectros apresentados em um único gráfico, os espectros dos padrões serão omitidos e no gráfico será feita apenas a indicação do pico.



**Figura 4.19** – Espectro de absorção de raios X na região de XANES da amostra SAED2\_1L e dos padrões EuS ( $\text{Eu}^{2+}$ ) e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

Na Figura 4.20 são apresentados os espectros de XAS na região de XANES para as demais amostras sinterizadas a laser (L) (Fig. 4.20a), em forno a vácuo (V) (Fig. 4.20b) e sinterizadas a laser e posterior tratamento em vácuo (LV) (Fig. 4.20c). O ruído em algumas curvas se deve à baixa concentração de Eu. Como pode ser visto, todas as amostras apresentam absorções (picos) referentes as duas valências do Eu, indicando que todos os métodos são eficientes na redução do  $\text{Eu}^{3+}$ . Como comportamento geral é observado uma diminuição relativa da quantidade de  $\text{Eu}^{2+}$  com o aumento da concentração total dos dopantes. Note também que uma alta razão Dy/Eu não favorece o processo de redução do

Eu (SAED01\_2), enquanto que uma baixa razão Dy/Eu proporcionou um aumento considerável na quantidade de  $\text{Eu}^{2+}$  (SAED2\_01).





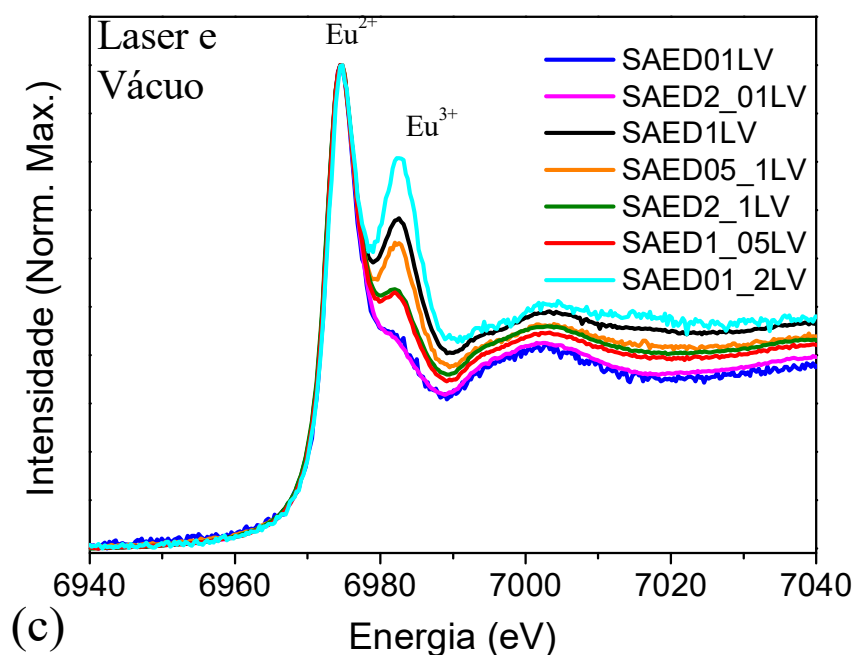


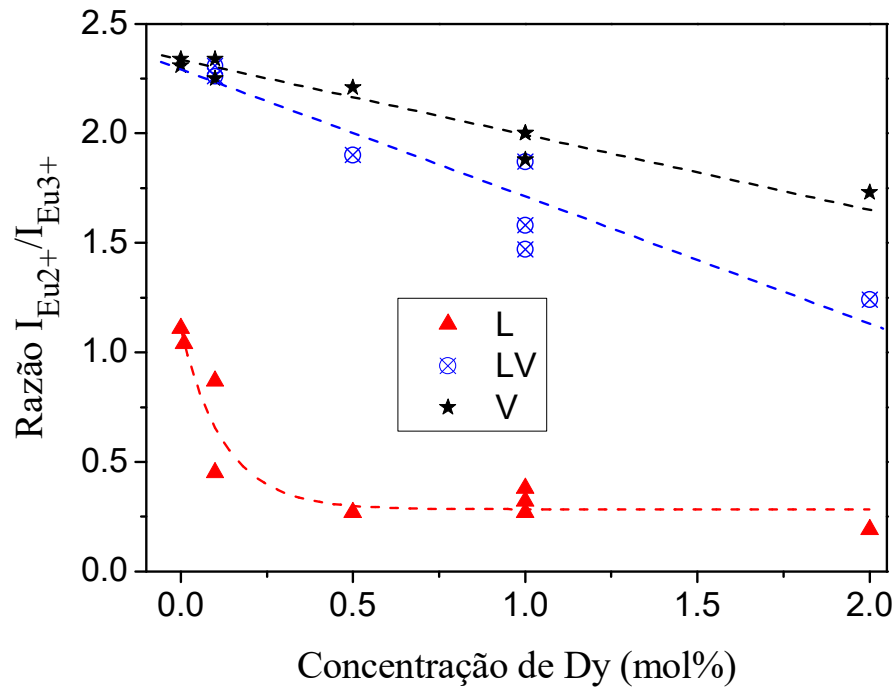
Figura 4.20 – Espectros de XAS na região de XANES de todas as cerâmicas estudadas. Em todas as figuras estão indicados os picos referentes às absorções do  $\text{Eu}^{2+}$  e do  $\text{Eu}^{3+}$  (a) Sinterizadas a laser; (b) Sinterizadas em forno sob vácuo; (c) Sinterizadas a laser e tratadas termicamente em vácuo.

Para uma melhor visualização e interpretação dos resultados apresentados na Figura 4.20, foi construído o gráfico da razão entre as intensidades do pico referente ao  $\text{Eu}^{2+}$  e referente ao  $\text{Eu}^{3+}$  ( $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$ ) em função da concentração de Dy (Fig. 4.21). É importante relatar que diversas outras formas de análise foram feitas porém nenhuma apresentou relação tão clara quanto em função da concentração de Dy. Claramente pode ser visto que em todos os métodos há uma diminuição da razão  $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$  com o aumento da concentração de Dy e que existem comportamentos distintos para cada método estudado. Note que no laser há um decaimento exponencial da razão  $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$  com o aumento da concentração de Dy, enquanto que as amostras V e LV seguem decaimentos mais suaves, padrões lineares. O comportamento diferenciado das amostras L reflete diretamente o fato do processamento ocorrer em condições fora do equilíbrio e que, mesmo o processamento sendo realizado em atmosfera ambiente, ocorre a redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$ , porém a eficiência de redução diminui rapidamente com o aumento da concentração de Dy.

Observa-se também que o método mais eficiente foi a sinterização a vácuo seguido pelo laser-vácuo e por último o laser. Além disso esse resultado mostra que mesmo após já terem sido sinterizadas a laser é possível reduzir o Eu de forma eficiente. Confrontando estes resultados com a seção anterior, pode-se notar que esse processo de redução do Eu vem acompanhado de uma diminuição na segregação de fase das amostras. O que leva a concluir



que o processo de redução ajuda na incorporação do Eu na matriz. Isso se deve ao fato dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  possuírem mesma carga e raios iônicos equivalentes, 1,18 Å e 1,17 Å respectivamente, facilitando a incorporação deste dopante na rede cristalina. Sendo este também o motivo das cerâmicas sinterizadas em vácuo não apresentarem sinais de segregação referentes ao íon de Eu, confirmando a maior incorporação deste dopante nessas amostras.



**Figura 4.21** – Gráfico da intensidade relativa  $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$  em função da concentração de Dy para cada um dos métodos de sinterização estudados, ressaltando a diminuição da quantidade relativa de  $\text{Eu}^{2+}$  com o aumento da concentração de Dy.

#### 4.3.2 Proposta de modelo para o processo de redução do $\text{Eu}^{3+}$ no $\text{SrAl}_2\text{O}_4$

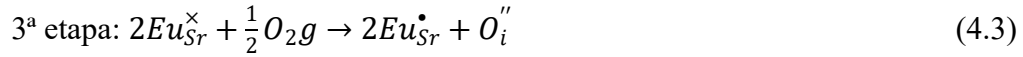
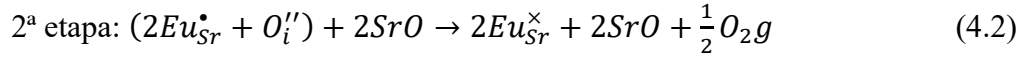
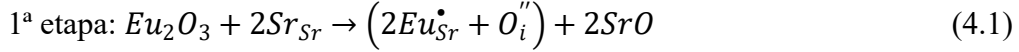
Como descrito na seção 2.4, são encontrados na literatura alguns mecanismos propostos para a redução do  $\text{Eu}^{3+}$  em diversos materiais cristalinos e em diversas atmosferas diferentes. Comparando os mecanismos propostos por Rezende et al. (2015) e por Peng et al. (2007) para a redução do Eu (ver seção 2.4), fica evidente a incompatibilidade entre eles. Primeiramente, enquanto Peng et al. propuseram que a neutralidade de cargas pela entrada do  $\text{Eu}^{3+}$  no sítio do  $\text{Ba}^{2+}$  se dá por  $V_{\text{Ba}}$ , Rezende et al. propuseram que se dá via  $O_i$ . Segundo, de acordo com nossos resultados é possível constatar que utilizando a técnica de sinterização a laser ocorre o processo de redução do  $\text{Eu}^{3+}$  mesmo sem controle de atmosfera, não explicado por Rezende et al (2015). Por outro lado, este comportamento poderia ser descrito

fazendo uma adaptação para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  semelhante à realizada por Peng et al. (2007) para o  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Entretanto, isto levaria à continuação das inconsistências entre os modelos. Além disso, o modelo de Peng et al (2007) não explicaria o fato de diferentes atmosferas gerarem resultados distintos durante o processo de redução, uma vez que a atmosfera circundante não influenciaria na formação de  $V_{Ba}$  ou mesmo  $V_{Sr}$ . Efeito este constatado experimentalmente por Rezende et al. (2015). Portanto, nenhum dos modelos seria capaz de explicar como ocorre o processo de redução definitiva do  $\text{Eu}^{2+}$  no SAED sinterizado a laser e posteriormente tratado a vácuo.

A fim de resolver o problema da primeira inconsistência entre os modelos, ou seja, definir qual o defeito envolvido no processo de redução do európio, considere inicialmente o caso das amostras LV e das amostras V. Quando as amostras foram sinterizadas a laser, de acordo com o modelo de Peng et al (2007), o processo de redução seria ocasionado por perda de elétrons fornecidos por  $V_{Sr}$ , que por sua vez foram formadas no material ainda durante a síntese. Porém, essa explicação não deixa alternativas para explicar como o tratamento posterior em forno a vácuo aumenta a eficiência da redução do  $\text{Eu}^{3+}$ , e também não explicaria como amostras sinterizadas apenas em vácuo apresentam a maior eficiência (Figura 4.21). Porém é razoável aceitar que em vácuo há perda de oxigênio em compostos óxidos. Portanto, é natural propor que o íon de oxigênio está envolvido no processo de redução do európio, pois caso contrário, não faria sentido diferentes atmosferas gerarem resultados tão distintos quanto os observados aqui e por Rezende et al. (2015). Nesse caso, a suposição de oxigênio intersticial é a que melhor se adapta, estando de acordo com resultados de simulação atômica (Rezende et al., 2012; Santos et al., 2012).

Assumindo então que  $O_i$  é o defeito responsável pela compensação de cargas devido à substituição do Sr pelo  $\text{Eu}^{3+}$ , e que em vácuo existe uma forte tendência a perda de oxigênio, é consequência direta propor que nas cerâmicas tratadas em vácuo há uma perda do oxigênio intersticial em forma de gás e os dois elétrons deixados por cada oxigênio seriam responsáveis pela redução dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ . Esta hipótese não apresenta inconsistência com os processos sugeridos por Rezende et al. (2015), que, de acordo com nossos resultados, parecem mais consistentes. Além disso deve-se considerar que, como observado experimentalmente por Rezende et al. (2014), o fenômeno de redução é dado em três etapas distintas do ciclo de aquecimento/resfriamento (ver seção 2.4).

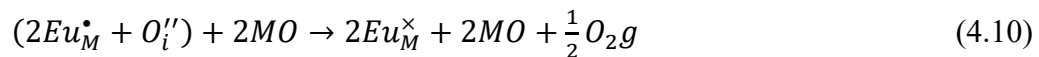
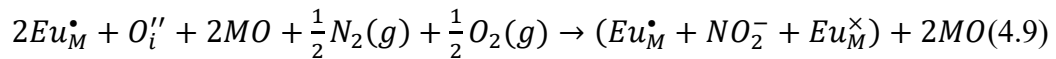
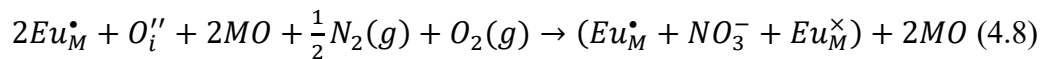
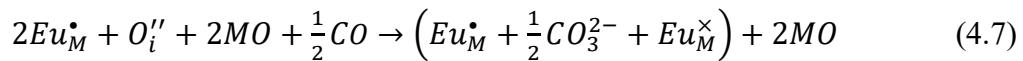
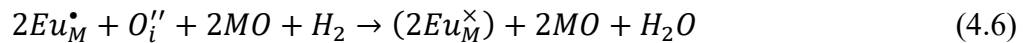
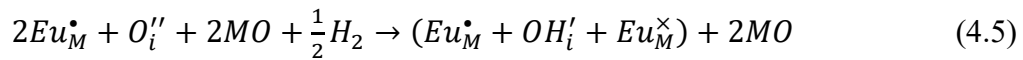
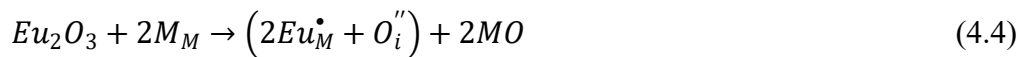
Portanto, de acordo com a discussão anterior pode-se propor o conjunto de equações 4.1, 4.2 e 4.3, para descrever o processo redução do Eu em cerâmicas de SAED sinterizadas a vácuo.



Na primeira etapa prevalece o  $Eu^{3+}$  que é incorporado na matriz substituindo o estrôncio e compensado por um  $O_i$ . Em seguida, na segunda etapa este  $O_i$  é eliminado em forma de gás ocasionando no processo de redução do  $Eu^{3+}$  para  $Eu^{2+}$ . Por último, na terceira etapa, oxigênio presente na atmosfera sinterizante pode ser mais uma vez incorporado na matriz em forma de  $O_i$  ocasionando na reoxidação do  $Eu^{2+}$  para  $Eu^{3+}$ .

Porém, no processo a vácuo a terceira etapa (eq. 4.3), apesar de presente, é bastante suprimida devido a baixa presença dos gases no forno que é constantemente evacuado. A equação 4.2 pode na realidade descrever o processo de redução não reversível do Eu em um meio qualquer, desde que pobre em oxigênio. Isto sugere que quanto menos oxigênio presente na atmosfera de síntese, mais eficiente o processo de redução definitiva do Eu.

Adicionando a essas equações as já sugeridas por Rezende et al. (2015), e generalizando para os demais aluminatos  $MA_2O_4$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ). Pode-se descrever o processo de redução do  $Eu^{2+}$  nas mais distintas atmosferas utilizando o seguinte conjunto de equações:



Para descrever o processo de redução do európio no aluminato de estrôncio durante o processamento a laser pode-se lançar mão das equações 4.4, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11. Neste

caso é também importante considerar o fato de ser um processamento extremamente rápido, taxa de resfriamento em torno de 2200 °C/min, dificultando o processo de reoxidação e estabilizando  $\text{Eu}^{2+}$  na matriz. Porém, devido a presença de oxigênio na atmosfera as amostras ainda podem apresentar alta concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### **4.3.3 Conclusões parciais**

De acordo com os resultados das seções anteriores pode-se concluir que todos os métodos de processamento utilizados foram eficazes na redução do Eu, sendo o procedimento apenas em vácuo o mais eficiente. Também com base nos resultados observados foi possível fazer uma correlação direta a respeito do papel desempenhado pelo Dy (talvez inclusive outros codopantes) no processo de redução do  $\text{Eu}^{3+}$ . Foi encontrada uma dependência linear da quantidade relativa  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  com a concentração de Dy para as amostras V e LV. Enquanto que nas amostras L esta dependência foi exponencial, refletindo a característica fora do equilíbrio da sinterização a laser. Também foi possível concluir que os procedimentos realizados a vácuo favorecem a não segregação de fases relacionadas ao Eu, pois a incorporação deste íon na valência II é mais apropriada para o aluminato de estrôncio.

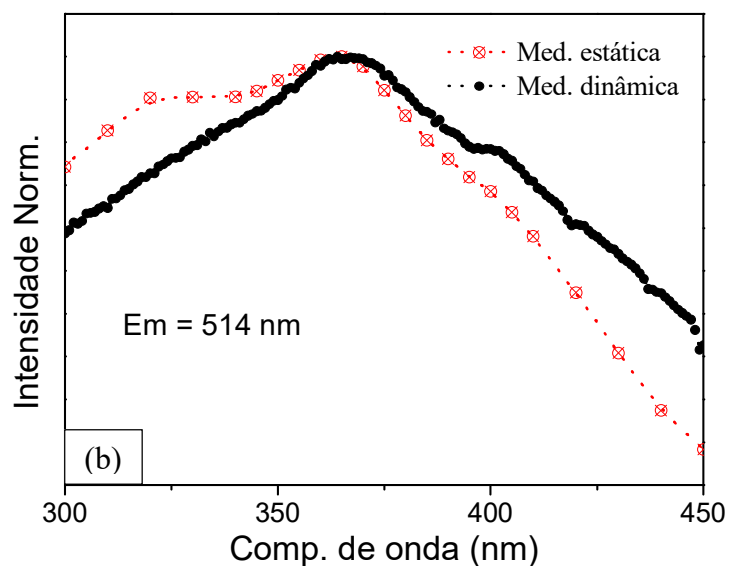
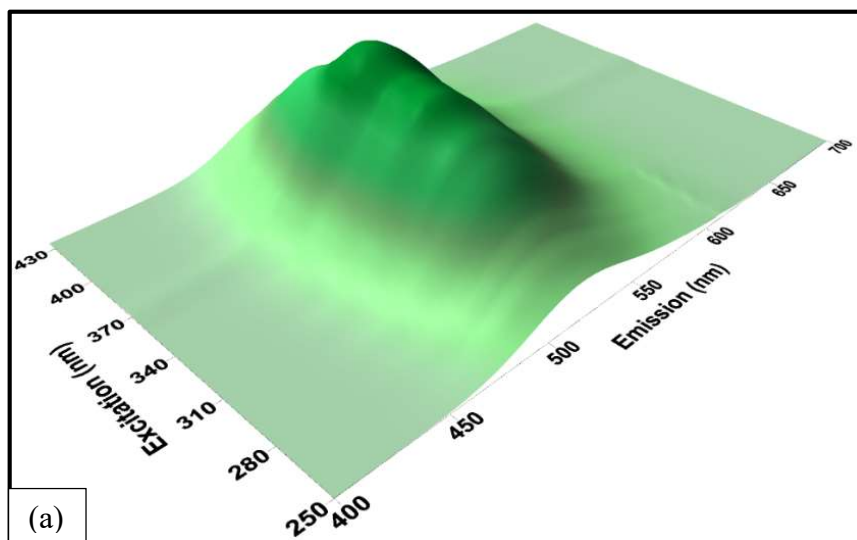
Analisando os resultados para as diversas metodologias utilizadas e comparando-os com a literatura, pôde-se mostrar que a hipótese de compensação de cargas por  $\text{O}_i$  é a mais coerente. Também de acordo com essas análises, foi possível a formulação de equações de defeitos que descrevem o processo de redução do Eu no aluminato de estrôncio em diversas atmosferas, podendo ser generalizadas para os demais aluminatos  $\text{MAI}_2\text{O}_4$ .

## **4.4 Caracterização fotoluminescente**

### **4.4.1 Espectro fotoluminescente da amostra SAED2\_1L**

Para um melhor entendimento do procedimento utilizado na caracterização fotoluminescente do SAED, foi feito um estudo inicial com a cerâmica SAED2\_1L, que servirá como base para as seções seguintes. Na Figura 4.22a é apresentado o espectro de excitação versus emissão versus intensidade luminescente (espectro 3D) do SAED2\_1L. O espectro foi construído a partir de medidas individuais fixando o comprimento de onda de excitação e varrendo a emissão ao passo de 1 nm. Entre um comprimento de onda de excitação e outro foi aguardado tempo suficiente para que não houvesse detecção da luminescência persistente pelo sistema (3 minutos). Este procedimento foi adotado devido a influência da luminescência persistente no espectro, como pode ser visto na Figura 4.22b que apresenta a comparação entre: o espectro de excitação medido fixando a emissão, sem aguardar o decaimento luminescente (medida dinâmica); e o espectro obtido realizando um corte no gráfico 3D, no qual para cada comprimento de onda de excitação foi medido um espectro de emissão, aguardando 3 min entre as medidas (medida estática). Note que as duas curvas não se sobrepõem mesmo com as intensidades normalizadas, indicando que há influência do método de medição no espectro. Dessa forma, a medida estática foi adotada no presente trabalho.

No espectro da Figura 4.22a observa-se a presença de uma banda de emissão entre 450 nm e 600 nm, para uma excitação compreendida entre 250 nm e 450 nm. Esta emissão é característica do  $\text{Eu}^{2+}$  na matriz do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  e se deve as transições entre o estado excitado  $4f^65d^1$ , desdobrado pela influência do campo cristalino, e o estado fundamental  $^8\text{S}_{7/2}$  ( $4f^7$ ) (Poort et al. 1995). A presença dessa banda indica que realmente houve a redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$  após a sinterização a laser, corroborando com os resultados de XANES (Fig. 4.20a). É importante reportar que foram feitas medidas de emissão do pó antes da sinterização a laser e nenhuma emissão foi observada. Também é possível notar a presença de uma leve emissão em torno de 600 nm, atribuída à presença do  $\text{Eu}^{3+}$  e que será melhor investigada na próxima seção.

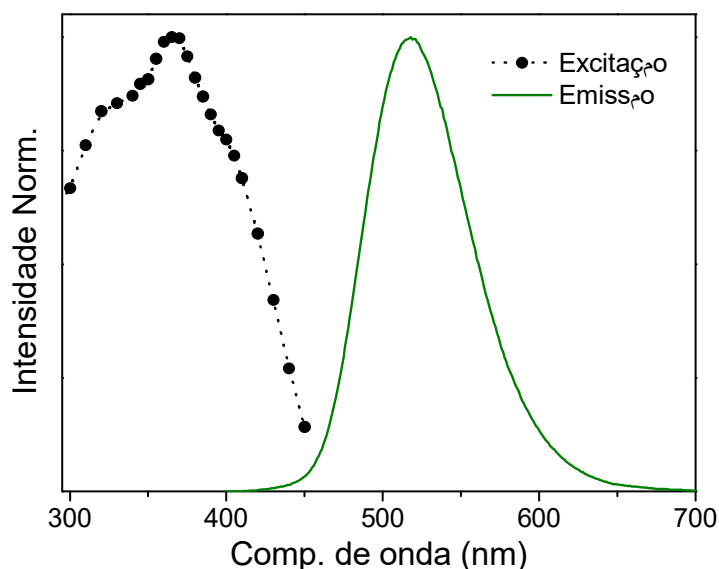


**Figura 4.22 – (a) Espectro 3D (Excitação X Emissão X Intensidade) do SAED2\_1L. (b) Espectros de excitação mostrando a influência da luminescência persistente no espectro de excitação.**

Apesar do espectro 3D fornecer uma grande possibilidade de informações, a comparação com outras amostras fica prejudicada. Dessa forma, nas próximas seções serão apresentados espectros de intensidade versus comprimento de onda de excitação ou emissão, como apresentado na Figura 4.23, a fim de fazer as comparações e análises necessárias. Na Figura 4.23 é possível observar os espectros de emissão e excitação para o SAED2\_1L. De acordo com o espectro de emissão a máxima intensidade ocorre em torno de 514 nm, corroborando com valores da literatura que ficam entre 512 nm e 520 nm para a emissão do  $\text{Eu}^{2+}$  nesta matriz (Matsuzawa et al., 1996; Poort et al., 1994; XUE et al., 2012; Chen et al.

2011; Nazarov et al., 2012). O espectro de excitação, na mesma figura, mostra a presença de três bandas, com a máxima excitação em 365 nm, que também corrobora com a literatura (Matsuzawa et al., 1996; Poort et al., 1994; XUE et al., 2012; Chen et al. 2011; Nazarov et al., 2012).

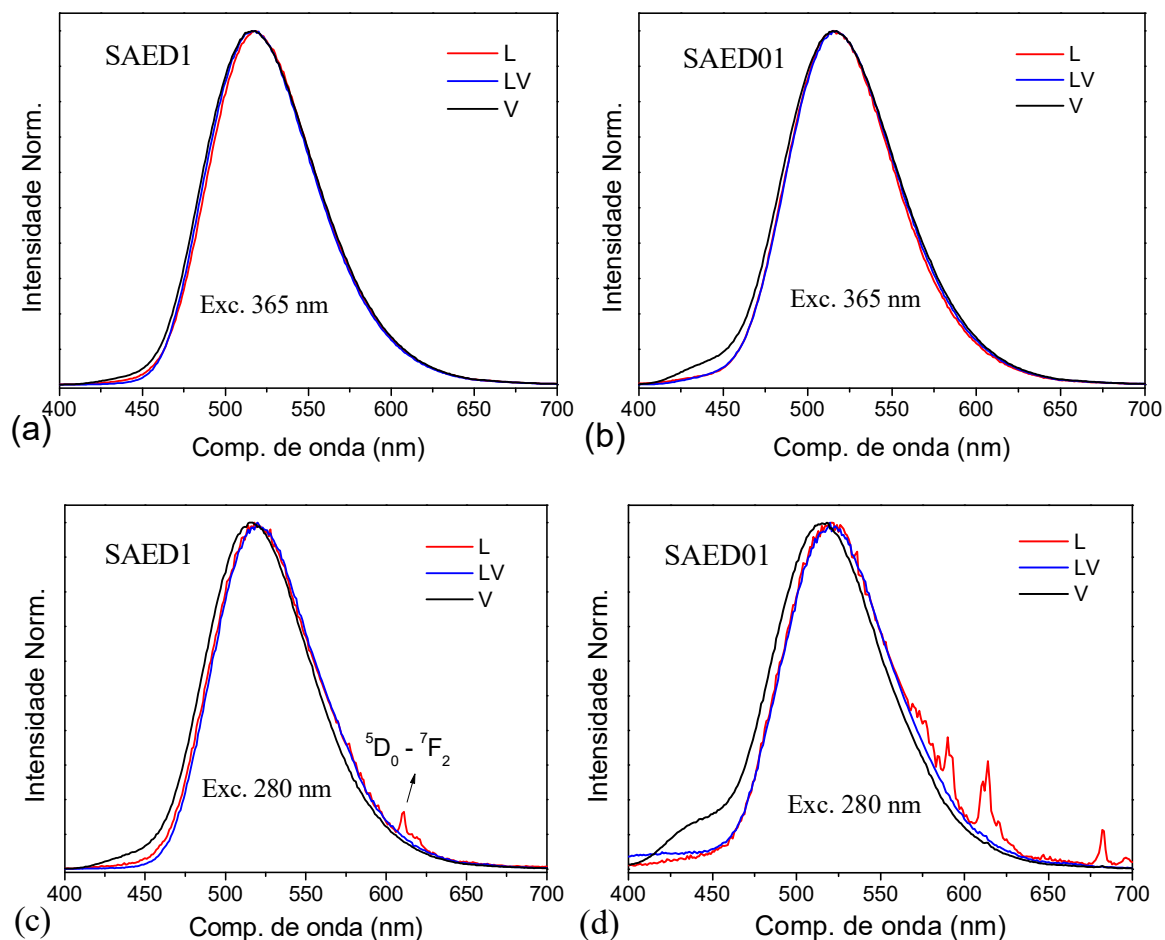
Nas próximas seções serão abordadas características experimentais, condição de processamento e concentração dos dopantes, na emissão fotoluminescente e consequentemente na luminescência persistente do SAED.



**Figura 4.23** - Espectro de excitação com emissão em 514 nm, e espectro de emissão com excitação em 365 nm do SAED2\_1L, mostrando o perfil característico do  $\text{Eu}^{2+}$  nesta matriz.

#### **4.4.2 Influência das condições de processamento**

Na Figura 4.24 são apresentados os espectros de emissão para as composições SAED1 (Fig. 4.24a e c) e SAED01 (Fig. 4.24b e d) para os três métodos de sinterização (L - laser, V – forno a vácuo, e LV – laser e forno a vácuo), com excitação em 365 nm (Fig. 4.24a e b) e com excitação em 280 nm (Fig. 4.24c e d). Estas duas composições foram escolhidas por representarem os regimes de alta e baixa concentrações. Nestes espectros duas alterações importantes podem ser vistas. A primeira está relacionada com o surgimento de uma ombro entre 410 nm e 460nm na amostra SAED01\_V, e a segunda com a presença de picos estreitos característicos das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  do  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras SAED\_L.



**Figura 4.24 – Espectros de emissão com excitação em 365 nm (a e b) e 280 nm (c e d) para as amostras SAED1 (a e c) e SAED01 (b e d) comparando os diferentes processamentos.**

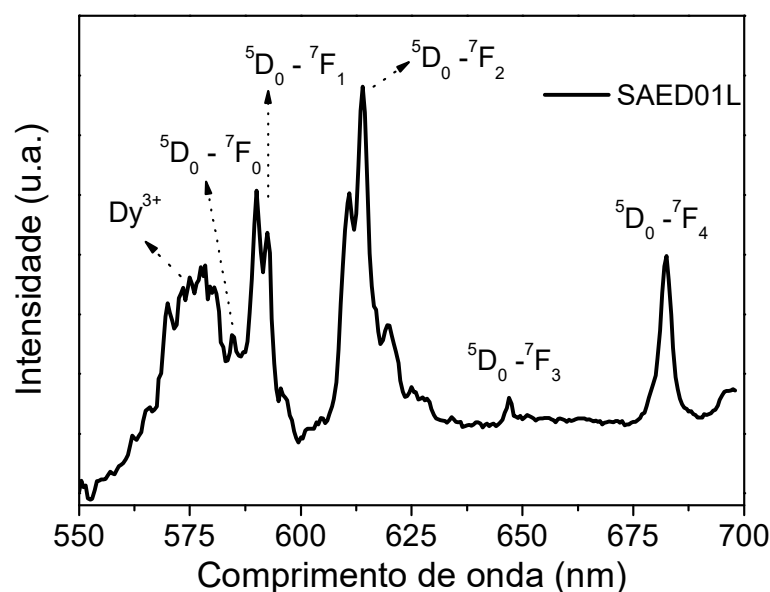
No primeiro caso, a banda entre 410 nm e 460 nm foi reportada pela primeira vez por Poort et al. (1995) e posteriormente relatada por diversos outros trabalhos (Matsuzawa et al., 1996; Jia et al., 1999; Nazarov et al., 2012). Entretanto, todos esses relatos mostram seu surgimento apenas em medidas abaixo da temperatura ambiente. Somente Wang et al. (2002) reporta seu aparecimento à temperatura ambiente, sugerindo que essa emissão ocorre devido a ocupação do Eu no segundo sítio não equivalente do Sr. Este aspecto será melhor abordado na próxima seção.

No segundo caso é possível ver a presença de picos estreitos para as amostras sinterizadas a laser, que são característicos das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , porém, a sobreposição com a intensa emissão do  $\text{Eu}^{2+}$  dificulta a análise do sinal. A fim de facilitar esta análise, foi subtraído o sinal referente a banda do  $\text{Eu}^{2+}$  da amostra SAED01L e apresentado na Figura 4.25. A presença do sinal do  $\text{Eu}^{3+}$  apenas nas amostras sinterizadas a



laser pode ser explicado por meio dos resultados de XANES (Fig. 4.21) que mostram maior quantidade de  $\text{Eu}^{3+}$  com relação às demais metodologias. Além disso, pode-se observar que o pico referente a transição permitida por dipolo elétrico  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  é o mais intenso (Fig. 4.25). É conhecido na literatura que essa transição é hipersensível e fortemente influenciada pelo ambiente em que o európio está inserido (Coton, 2006). Se o íon de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupar sítios com alta simetria, a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  não ocorre ou apresenta baixa intensidade, sendo o espectro dominado pela transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , permitida por dipolo magnético e independente do ambiente químico. Caso contrário, se o íon de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupar sítios com baixa simetria, a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  será a mais intensa (Santos et al., 2014). Portanto, pode-se concluir que nas cerâmicas sinterizadas a laser o  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um sítio de baixa simetria.

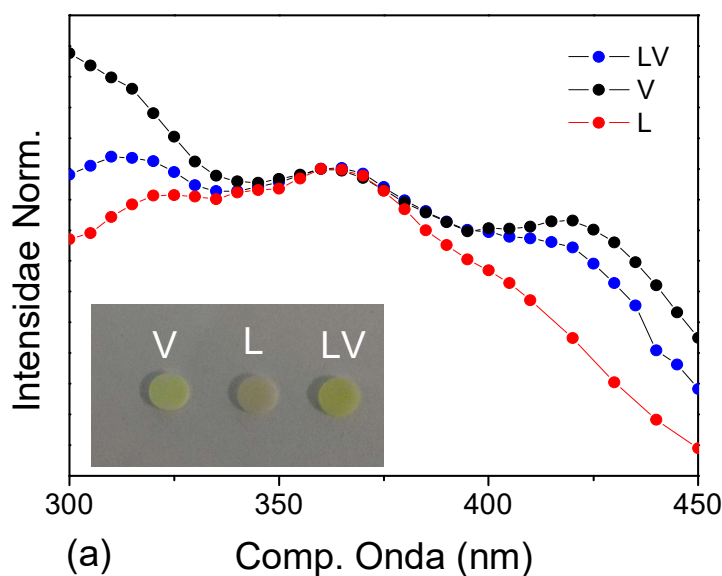
Outro aspecto que deve ser considerado referente ao espectro da Figura 4.25 é a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ . Esta transição fornece informações sobre a quantidade de sítios ocupados pelo  $\text{Eu}^{3+}$ , pois neste caso não há desdobramento devido o campo cristalino ( $J=0$ ) (Coton, 2006). Isto significa que se houver mais de um pico referente à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , há mais de um sítio ocupado pelo íon. No presente caso foi observado apenas um pico referente a esta transição, que seria contraditório com a literatura que sugere a entrada do  $\text{Eu}^{3+}$  nos dois sítios possíveis de Sr (D. Wang et al. 2002, Santos et al. 2012). Portanto, acredita-se que um possível segundo pico referente à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  pode estar sobreposto pela emissão do  $\text{Dy}^{3+}$  (indicada na Figura e também relatada por Kamada et al., (2000)).

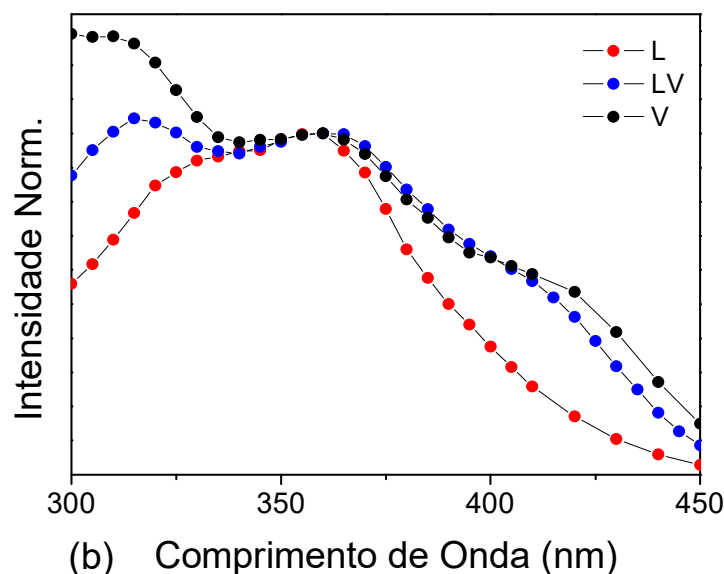


**Figura 4.25** – Curva de emissão com excitação em 280nm subtraído o sinal referente a banda do  $\text{Eu}^{2+}$  para a amostra SAED01L.

Analisando agora os espectros de excitação (Figura 4.26) para as composições SAED01 e SAED1 produzidas pelos três métodos, é possível observar duas modificações do perfil nas bandas de excitação, uma na região do ultravioleta (UV) e outra mais próxima do visível. Como pode ser visto, as amostras V e LV apresentam maior absorção nestas regiões, indicando um aumento da eficiência de excitação. Nota-se ainda que na composição SAED01 praticamente não há diferença entre as amostras V e LV na região entre 400 nm e 450 nm, no entanto na composição SAED1 uma pequena diferença foi observada. Como mostram os resultados de XANES discutidos na seção anterior, as amostras SAED01V e SAED01LV apresentam a mesma razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que a amostra SAED1V apresenta maior razão que a amostra SAED1LV (Figura 4.21). Este resultado indica que a concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  deve estar relacionada com o aumento na eficiência de excitação na região de maiores comprimentos de onda, porém para a região UV outros aspectos podem estar envolvidos.

Adicionalmente, no detalhe da Figura 4.26a, têm-se fotos das cerâmicas de SAED1V, SAED1L e SAED1LV, onde é possível observar uma modificação na coloração das amostras. Pode ser visto que as cerâmicas que passaram por um tratamento em vácuo apresentaram uma coloração mais esverdeada que a tratada apenas no laser. De acordo com Poort et al. 1995, os espectros de excitação e absorção para esse material são coincidentes, o que explica essa mudança de coloração e corrobora com o aumento da absorção nas amostras V e LV.





**Figura 4.26 – Modificações no espectros de excitação com emissão em 514nm que está relacionado com a quantidade de  $\text{Eu}^{2+}$  presente nas amostras, SAED1 (a) e SAED01 (b). Na fotografia (a) está mostrada a mudança de coloração de acordo como processamento utilizado.**

O aumento da absorção na região do visível em cerâmicas de SAED não tem sido relatado na literatura, porém representa um importante avanço quando considera-se as aplicações para esse material, pois a excitação na região do visível é essencial para sua utilização em ambientes fechados.

#### **4.4.3 Influência da concentração dos dopantes**

Na Figura 4.27 são apresentados os espectros de emissão para diversas composições sinterizadas pelos três métodos, com excitação em 365 nm. Observe que praticamente todas as concentrações apresentam o mesmo perfil de espectro, com banda de emissão centrada em 514 nm referente ao  $\text{Eu}^{2+}$ , com diferença apenas para a amostra SAED01V (Fig. 4.27b) que apresenta uma segunda banda entre 410 nm e 460 nm. Porém modificações mais expressivas são observadas quando as amostras são excitadas em 280 nm (Fig.4.28).

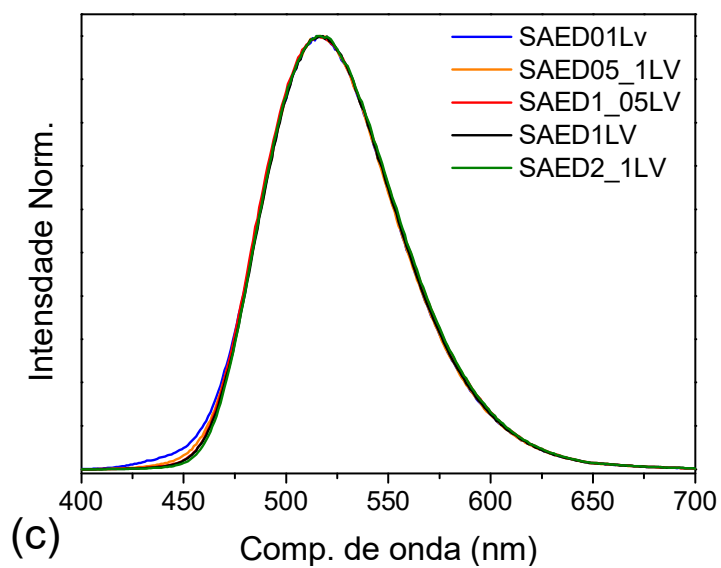
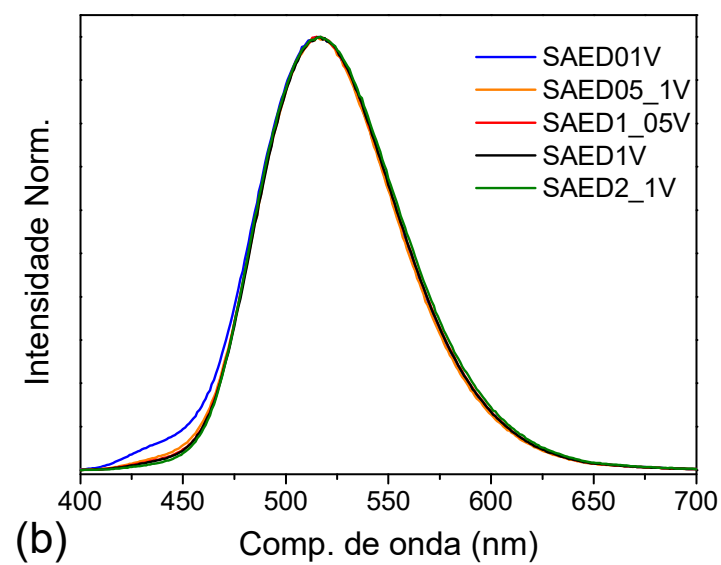
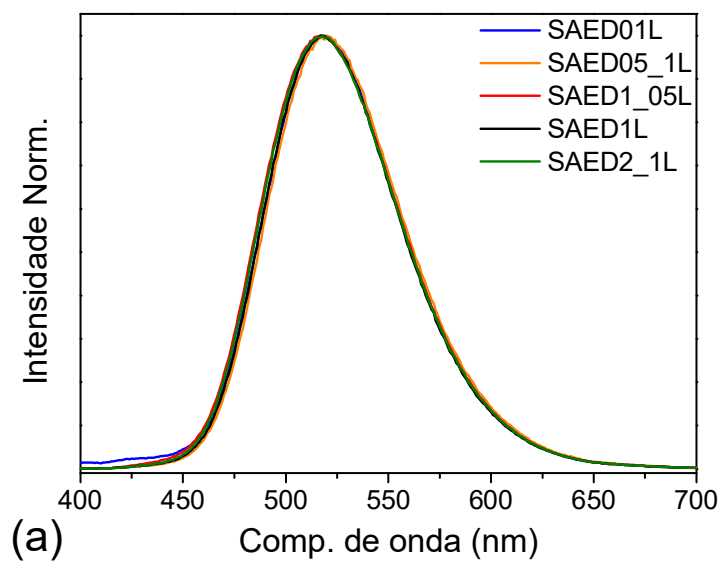


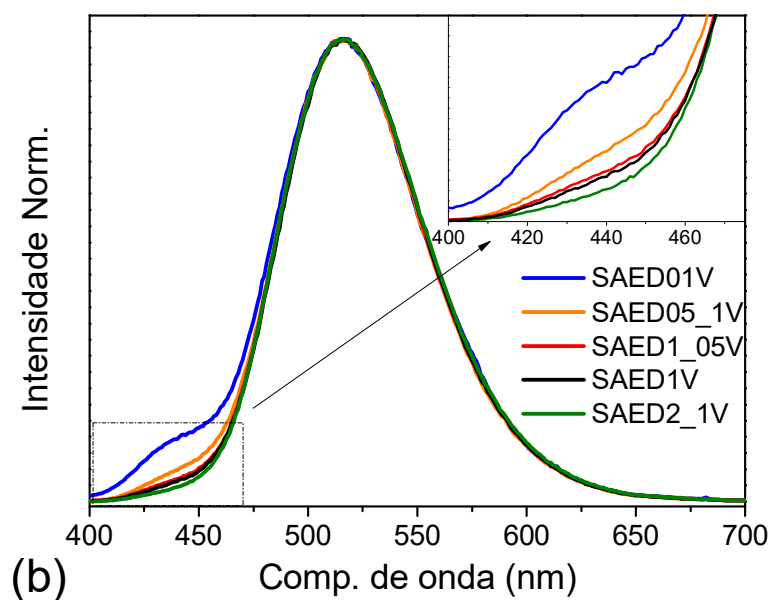
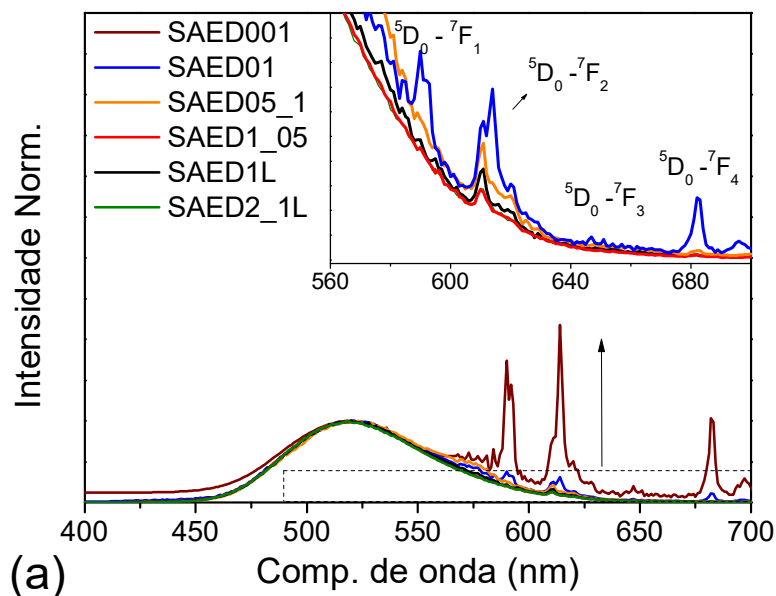
Figura 4.27 – Espectros de emissão excitados a 365 nm para diversas composições estudadas: (a) Laser – L, (b) Forno a vácuo – V (c) Laser e forno a vácuo – LV.

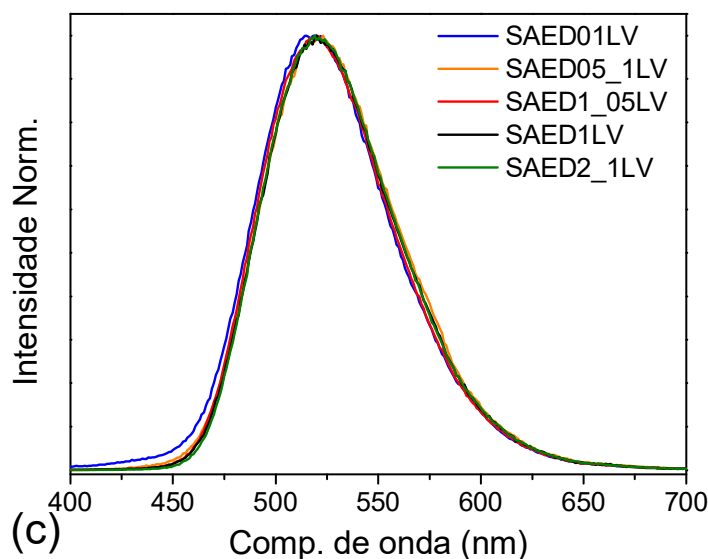
Na Figura 4.28a, para as cerâmicas sinterizadas a laser, são observadas as emissões estreitas características do  $\text{Eu}^{3+}$ , que como discutido na seção anterior, ocorrem devido a menor eficiência desse método de processamento na redução do  $\text{Eu}^{3+}$ . Entretanto, mesmo o processo de redução sendo menos eficiente, conforme visto pelos resultados de XANES (ver Fig. 4.21, seção 4.3), o espectro de luminescência é dominado pela emissão do  $\text{Eu}^{2+}$ . De acordo Avci et al., (2012), a maior intensidade da emissão referente ao  $\text{Eu}^{2+}$  ocorre devido a maior eficiência luminescente da transição  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  do  $\text{Eu}^{2+}$  com relação às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . Observe também que há uma redução da intensidade fotoluminescente do  $\text{Eu}^{2+}$  com relação à do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$ ) com a diminuição da concentração dos dopantes. Como visto anteriormente (Fig. 4.21), a eficiência de redução do  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  durante a sinterização a laser é maior nas amostras com baixa concentração de dopantes. Então era de se esperar que na amostra SAED001, que apresenta razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+} > 1$  (ver Fig. 4.20a), também apresentasse intensidade luminescente relativa ( $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$ ) maior que as demais concentrações, no entanto este não é o comportamento observado. Efeitos de *quenching* de concentração podem ser descartados nesse caso por se tratar de baixa concentração de dopantes. Porém, esta possível inconsistência pode ser explicada considerando-se o fenômeno de luminescência persistente.

De acordo com os modelos mais aceitos que descrevem o fenômeno (Sec. 2.1) e evidências experimentais relatadas por Korthout et al., (2011), durante o processo de excitação parte dos elétrons provenientes do estado excitado do  $\text{Eu}^{2+}$  são armadilhados em defeitos na matriz. Portanto não participam da emissão instantânea (medida no espectro fotoluminescente), fazendo com que a emissão do  $\text{Eu}^{2+}$  seja menos intensa que o usual. Adicionalmente, como a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  é instantânea (não contribui para a luminescência persistente), a intensidade do espectro de emissão fotoluminescente não é afetada. Dessa forma, nas amostras com baixa concentração de dopantes, em particular a amostra SAED001L, a quantidade de elétrons armadilhados que não contribuem para a emissão instantânea (emissão fotoluminescente) do  $\text{Eu}^{2+}$  é significativa ao ponto da intensidade fotoluminescente relativa ( $I_{\text{Eu}^{3+}}/I_{\text{Eu}^{2+}}$ ) ser claramente afetada.

Observando agora as amostras sinterizadas a vácuo (Fig. 4.28b), é possível ver que à medida que a concentração dos dopantes aumenta, torna-se cada vez mais difícil observar a banda de emissão entre 410 nm e 460 nm (detalhe na Fig. 4.28b), ficando imperceptível para a amostra SAED2\_1V. Wang et al. (2002) observaram comportamento semelhante estudando o efeito de *quenching* de luminescência no  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  devido ao aumento da

concentração de  $\text{Eu}^{2+}$ . De acordo com os autores, esta emissão diminui de intensidade com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{2+}$ , desaparecendo para concentrações acima de 2,4 mol%, como resultado de processos de transferência de carga entre íons de európio que ocupam os dois possíveis sítios de Sr na matriz, sendo cada sítio responsável por uma das bandas de emissão. Por último, na Figura 4.28c pode ser visto que as cerâmica LV apresentam somente a banda de emissão centrada em 514 nm referente a transição do  $\text{Eu}^{2+}$ .





**Figura 4.28 – Espectros de emissão com excitação em 280nm para as diversas concentrações das amostras L(a), Fv(b) e LFv(c). Cada espectro ressaltando a principal alteração gerada devido as diferentes concentrações.**

Na Figura 4.29 são apresentados os espectros de excitação, com emissão em 514 nm, para as diversas amostras estudadas. Para uma melhor comparação dos espectros foi feita a normalização das curvas pela intensidade em 365nm. Como comportamento geral há um aumento da absorção na região do visível (400 – 450nm) com o aumento da concentração de Eu. Como visto anteriormente (ver Fig. 4.26), este comportamento está relacionado com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{2+}$ . Note que em todos os espectros a composição com menor concentração de dopantes (SAED01) apresenta menor absorção nesta região. Observe ainda que para as amostras sinterizadas a laser é possível identificar um comportamento mais regular do que nas amostras V e LV. Isso se deve ao fato das amostras L apresentarem baixo grau de redução de Eu, fazendo com que pequenas alterações na quantidade total de  $\text{Eu}^{2+}$  sejam suficientes para gerarem modificações expressivas no espectro de excitação.

De acordo com o raciocínio anterior, a composição dos conjuntos L e V que apresentam maior quantidade de  $\text{Eu}^{2+}$  é o SAED2\_1, enquanto que para o conjunto LV é o SAED1\_05, ambas as composições com mais Eu que Dy.

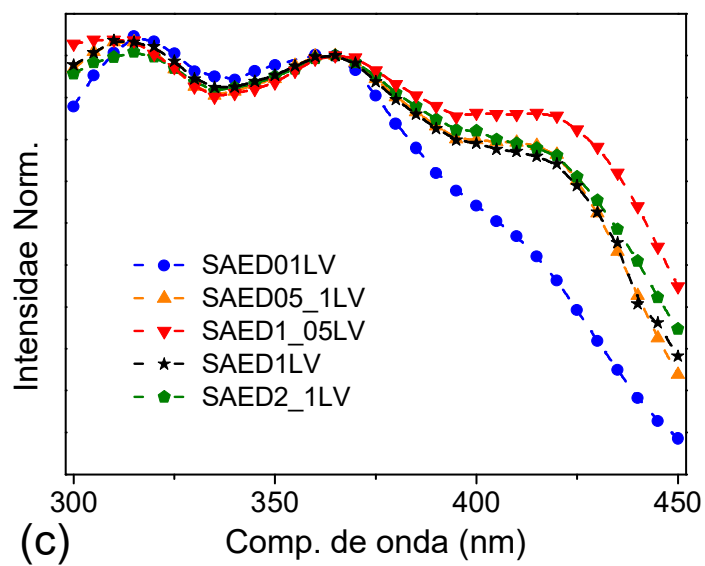
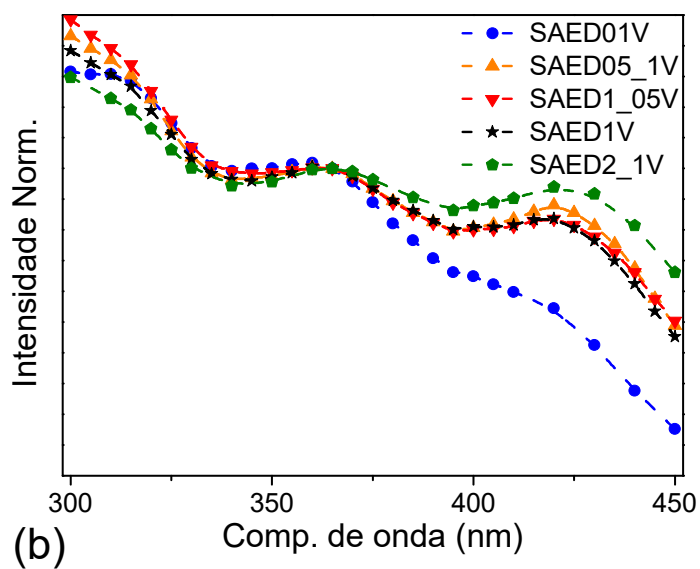
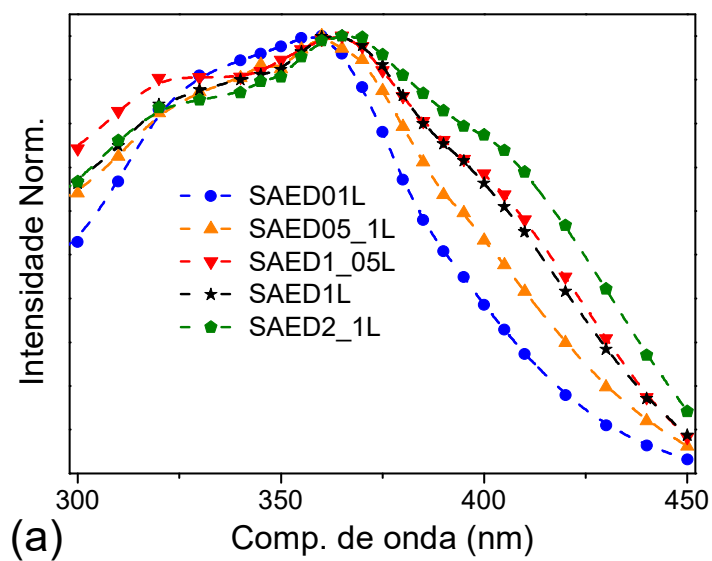
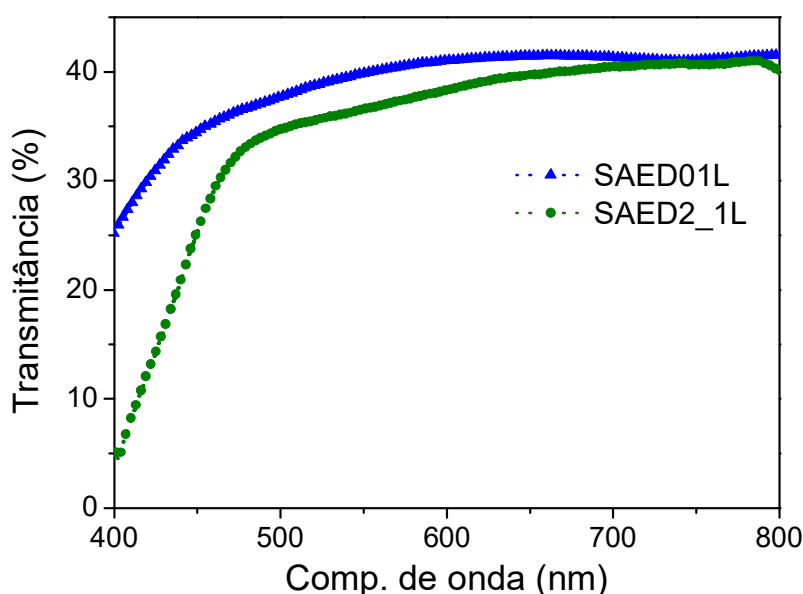


Figura 4.29 – Espectro de excitação das amostras L (a), V (b) e LV (c), mostrando a dependência do espectro com a concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  para cada método.



Esse comportamento do espectro de excitação se concretiza em uma característica que é visível a olho nu, a modificação de coloração nas amostras, onde as amostras com mais alta concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  apresentam-se com uma coloração mais esverdeada. Esta modificação pôde ser quantificada através do espectro de transmitância difusa dado na Figura 4.30. É possível observar que a amostra com alta concentração apresentou uma menor transmitância para a região abaixo de 500nm, corroborando com o espectro de excitação e sua coloração.



**Figura 4.30 – Medida de transmitância difusa mostrando maior absorção na região abaixo de 500nm para a amostra com mais alta concentração.**

Na Figura 4.31 têm-se as medidas de intensidade luminescente, relativamente à amostra SAED01, para as cerâmicas L. Nota-se que em geral há um aumento da intensidade com a concentração de európio. Um aumento linear pode ser observado quando a concentração de Dy é fixada, ressaltado pela seta indicada no gráfico. Em contrapartida, para a concentração fixa de Eu, ressaltado pelo retângulo, o aumento da intensidade luminescente está associado a uma diminuição na concentração de Dy. Dessa forma fica evidente a maior incorporação absoluta de  $\text{Eu}^{2+}$  em amostras com maior concentração de Eu e menor concentração de Dy na sinterização a laser.

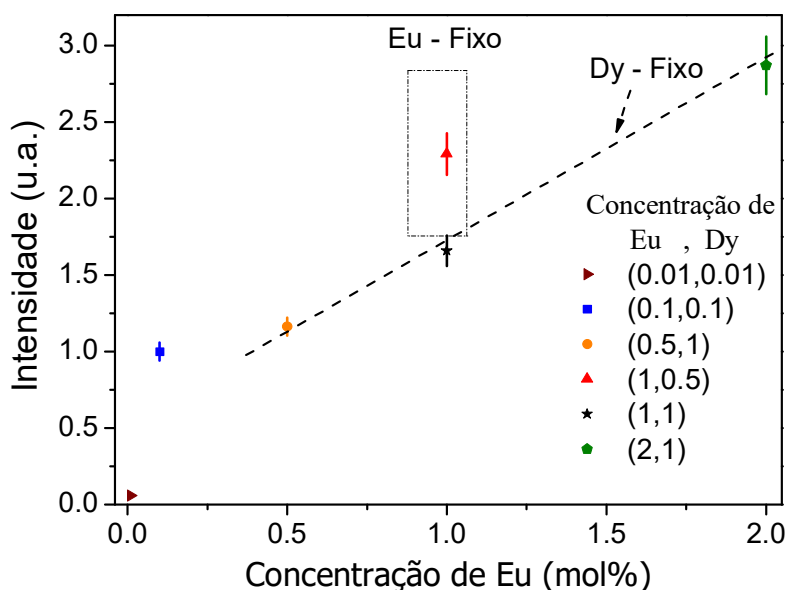


Figura 4.31 – Medida de intensidade luminescente em função da concentração de Eu.

#### 4.4.4 Conclusões parciais

De acordo com os resultados apresentados foi possível confirmar a redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$  em todos os métodos de sinterização, uma vez que todas as amostras apresentaram a luminescência característica desse íon na matriz, com uma banda larga centrada em torno de 514nm. Dentre as amostras estudadas apenas as que foram sinterizadas a laser apresentaram emissões características do  $\text{Eu}^{3+}$ , e apenas as amostras sinterizadas a vácuo apresentaram a emissão centrada em 435nm. Ambas as emissões apresentaram dependência inversamente proporcional à concentração de dopantes, atribuída ao fenômeno de luminescência persistente para as amostras L e a fenômenos de transferência de energia para as amostras V.

Fazendo a correspondência dos resultados das medidas de espectro de excitação com as medidas de XANES da seção anterior, foi possível constatar a relação entre a concentração absoluta de  $\text{Eu}^{2+}$  e um melhoramento da excitação na região visível. Foi observado que com o aumento da concentração absoluta de  $\text{Eu}^{2+}$ , houve um aumento na absorção de comprimentos de ondas maiores. Esta relação foi observável a olho nu através da modificação na coloração das amostras e confirmado através das medidas de transmitância difusa. Também foi confirmado uma maior concentração absoluta de  $\text{Eu}^{2+}$  em amostras com maior concentração de Eu e menor concentração de Dy através de medidas de intensidade fotoluminescente das cerâmicas SAED\_L

## 4.5 Estudo da luminescência persistente

### 4.5.1 Curva de decaimento luminescente

Na Figura 4.32 é apresentada a curva de intensidade luminescente em função do tempo para a amostra SAED2\_1L, onde a linha contínua representa a extensão do ruído de fundo do equipamento. Neste gráfico o eixo Y está em unidade de luminância ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ ), que é uma grandeza relacionada à capacidade de detecção do olho humano (Sec. 2.1). Nesta figura a linha preta é a linha de base do sistema, medida com todo o sistema ligado mas sem excitação prévia da amostra. O detalhe na Figura 4.32 apresenta o processo de carregamento durante a excitação da amostra. Note que o processo de carregamento não é instantâneo e que após cerca de 2 min entra em equilíbrio. Ainda na Figura 4.32 também são apresentadas duas fotografias da cerâmica, a primeira imediatamente após cessada a excitação e a segunda 5 minutos após cessada a excitação. Claramente pode ser vista a emissão verde característica do  $\text{Eu}^{2+}$  na matriz do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Também foi observado que o valor de  $0,32 \text{ mCd}/\text{m}^2$ , 100 vezes o limite mínimo da percepção do olho humano adaptado ao escuro, é atingido após 45 min de cessada a excitação (Linha tracejada). Comparado com a literatura, 30h (Matsuzawa et al., 1996), este valor de tempo é baixo, porém veremos nas próximas seções que este valor depende das condições de processamento e da concentração dos dopantes.

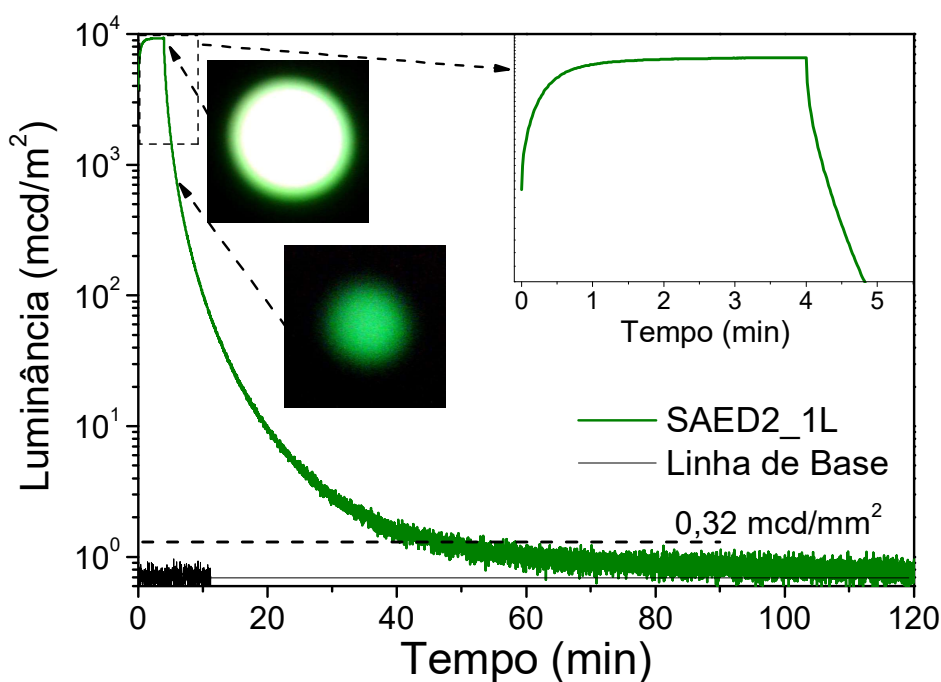


Figura 4.32 – Curva do processo de luminescência persistente da amostra SAED2\_1L, com fotografias em tempos distintos da medida (0 e 5min) e detalhe mostrando o carregamento da amostra.

#### ***4.5.2 Influência das condições de processamento***

Para analisar a influência das condições de processamento na luminescência persistente do SAED, foram escolhidas as amostras SAED2\_1 (Fig. 4.33a) e SAED01 (Fig. 4.33b). Pode ser visto que ambas as composições apresentam a mesma tendência com relação aos distintos métodos de sinterização, sendo o processamento LV o que apresenta maior intensidade, seguido do V e por último o L. Note que na cerâmica L a emissão praticamente zera após 2h para a amostra SAED2\_1L e em 3h na amostra SAED01L, enquanto que as cerâmicas V e LV a emissão persiste acima de 0,32 mcd/mm<sup>2</sup> mesmo após 12h de medida. Em termos microscópicos, essa melhora após o tratamento em forno a vácuo pode estar relacionada com dois principais aspectos, o aumento da quantidade de Eu<sup>2+</sup> e/ou com a criação de uma maior quantidade de defeitos responsáveis pelo fenômeno da luminescência persistente.

Observando especificamente a intensidade relativa entre as amostras SAED01LV e SAED01V, pode ser visto que a razão permanece praticamente constante. Como as cerâmicas apresentam exatamente a mesma composição, fase cristalina única e mesma eficiência de redução do Eu<sup>2+</sup>, a única diferença é a transparência. Pois, a cerâmica SAED01LV apresenta uma transmitância de aproximadamente 40% na região do visível, enquanto que a cerâmica SAED01V é opaca. Portanto, a transparência da cerâmica é um fator relevante para a propriedade de luminescência persistente, melhorando a eficiência da cerâmica em torno de duas vezes. O efeito da transparência também foi constatado por Ueda et al. (2014), que prepararam um composto contendo alumínio, gadolínio e gálio (GAGG), e observaram um aumento entre 1,2 – 2,5 vezes na intensidade entre uma cerâmica opaca e a transparente. Tanto no trabalho de Ueda et al. (2014) como aqui, essa melhora na propriedade de luminescência está relacionada com o fato de que na cerâmica transparente todo o volume contribui com o processo luminescente, absorvendo luz durante a excitação e diminuindo o espalhamento e a auto absorção na emissão, fato esse que não ocorre na cerâmica opaca, na qual apenas a região superficial colabora para a absorção e emissão.

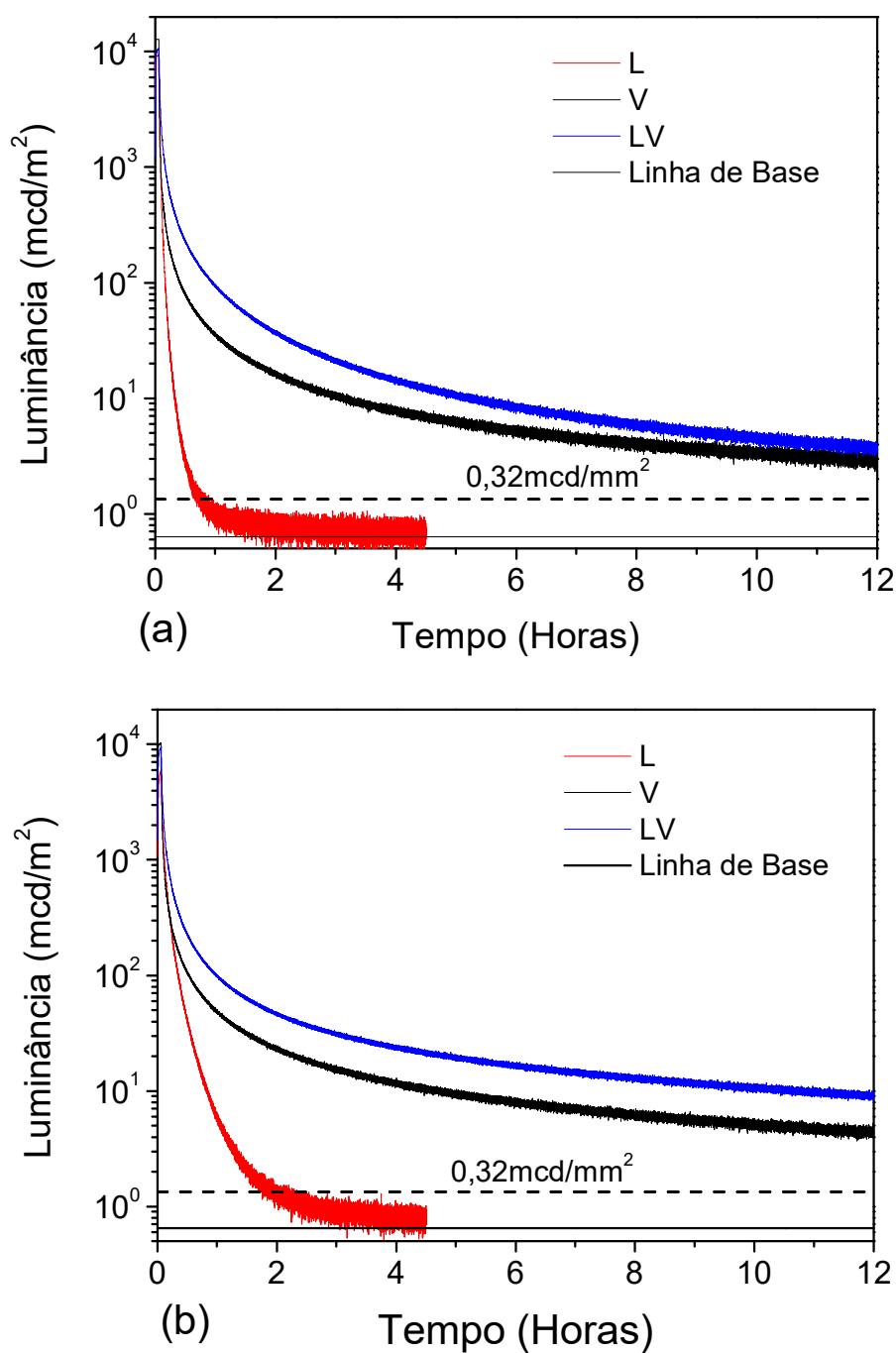
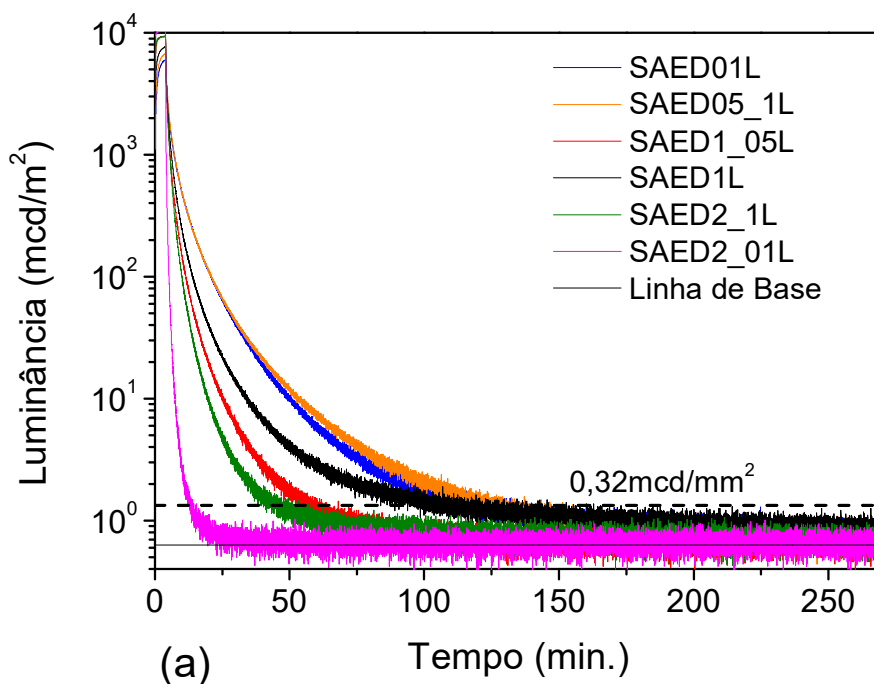


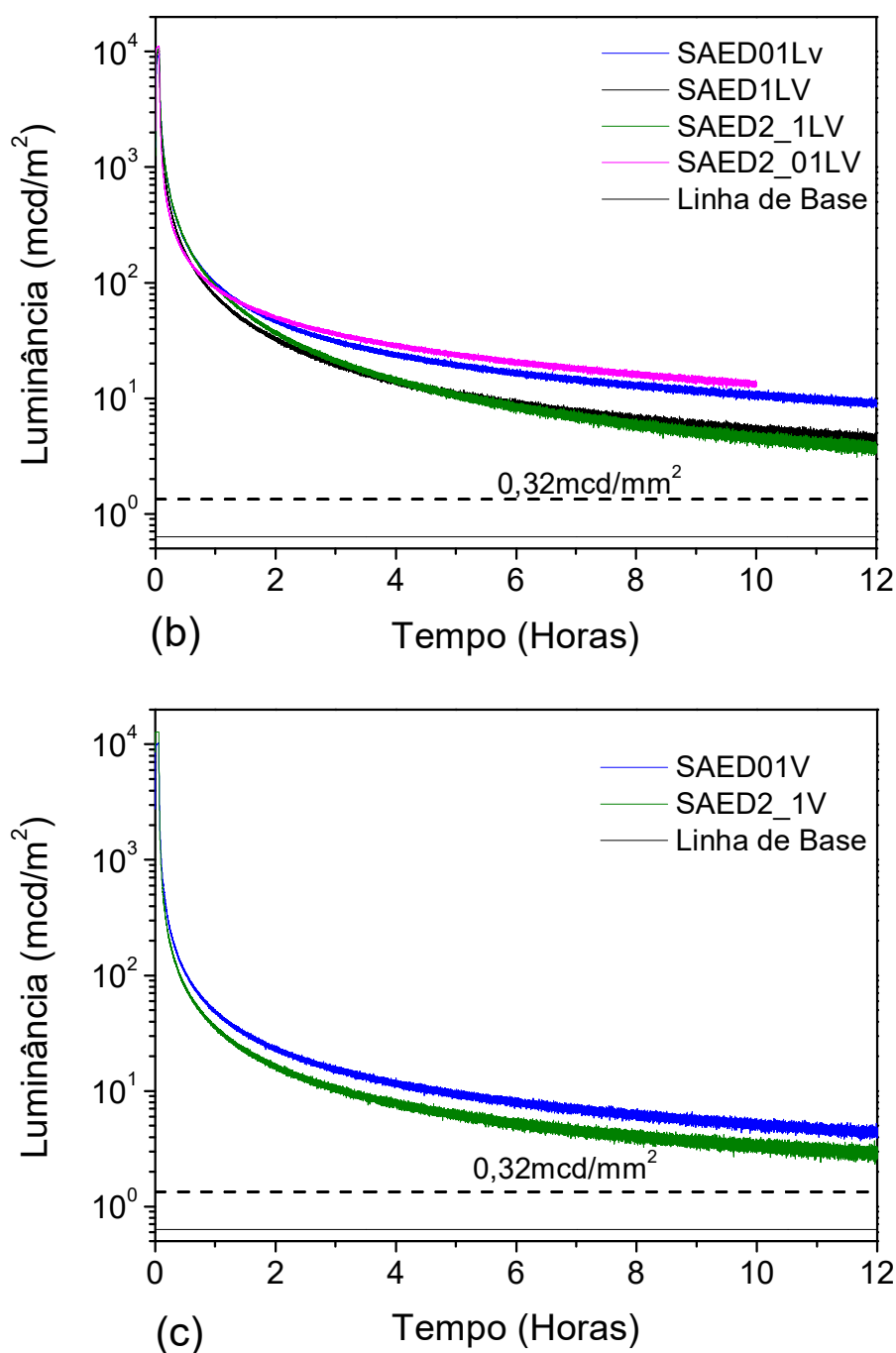
Figura 4.33 – Influência dos diferentes métodos na luminescência persistente. (a) SAED2\_1; (b) SAED01.

#### 4.5.3 Influência da concentração dos dopantes

Na Figura 4.34 são apresentadas as curvas de intensidade luminescente em função do tempo para algumas das amostras estudadas. De uma maneira geral há uma redução do tempo de decaimento luminescente com o aumento da concentração dos dopantes. De acordo com Ju et al. (2013), a diminuição do tempo de decaimento luminescente, devido a concentração de dopantes, é motivada por efeitos de *quenching* relacionados tanto aos

ativadores quanto às armadilhas. Entretanto, comparando as amostras SAED01LV e SAED2\_01LV (Fig. 4.34b), ou seja, um aumento de 20 vezes na concentração de Eu, é possível ver um aumento no tempo de decaimento. Dessa forma, não se pôde notar qualquer efeito de *quenching* devido ao aumento da concentração de Eu (ativador). Por outro lado, comparando as amostras SAED2\_01LV e SAED2\_1LV, ou seja, um aumento de 10 vezes na concentração de Dy, pôde-se observar uma redução no tempo de decaimento. Este comportamento pode ser devido tanto a efeitos de *quenching* relacionados às armadilhas (Ju et al., 2013) quanto à presença de fases secundárias, como mostrado na seção 4.2. Observe ainda que em todos os métodos utilizados as concentrações que apresentam 0,1 mol% de Dy foram as mais eficientes. Isto indica que, ao contrário do que se imaginava (Matsuzawa et al. 1996; Ju et al., 2013), não são necessárias altas concentrações de codopante para alcançar uma boa luminescência persistente.





**Figura 4.34 – Medidas de tempo de luminescência para as principais concentrações sinterizadas a laser (a), laser-vácuo (b) e forno a vácuo (b).**

Observando agora somente as curvas das composições SAED01LV e SAED2\_01LV (Fig. 4.35), é fácil perceber a influência da concentração de Eu durante o processo de carregamento e na fase inicial de decaimento. A amostra com maior concentração de Eu (SAED2\_01LV) apresenta um carregamento mais rápido, atingindo a saturação em torno de 30s após iniciada a irradiação, enquanto que a amostra com menor concentração de Eu (SAED01) só atinge a saturação após aproximadamente 180s de excitação. Com relação ao

processo de decaimento, pode-se observar que o SAED2\_01 inicialmente decai mais rapidamente, porém após um período de aproximadamente 1,5 h esse decaimento torna-se mais lento que o SAED01 (cruzamento das curvas no detalhe da Fig. 4.35). Estes resultados podem ser entendidos ao considerar que para amostras com alta concentração de Eu o número de elétrons disponíveis para preencher as armadilhas é maior, fazendo com que o processo de carregamento seja acelerado e mais armadilhas sejam preenchidas. Dessa forma pode-se concluir que a composição SAED2\_01 é a mais apropriada para aplicações que requerem longos tempos de decaimento.

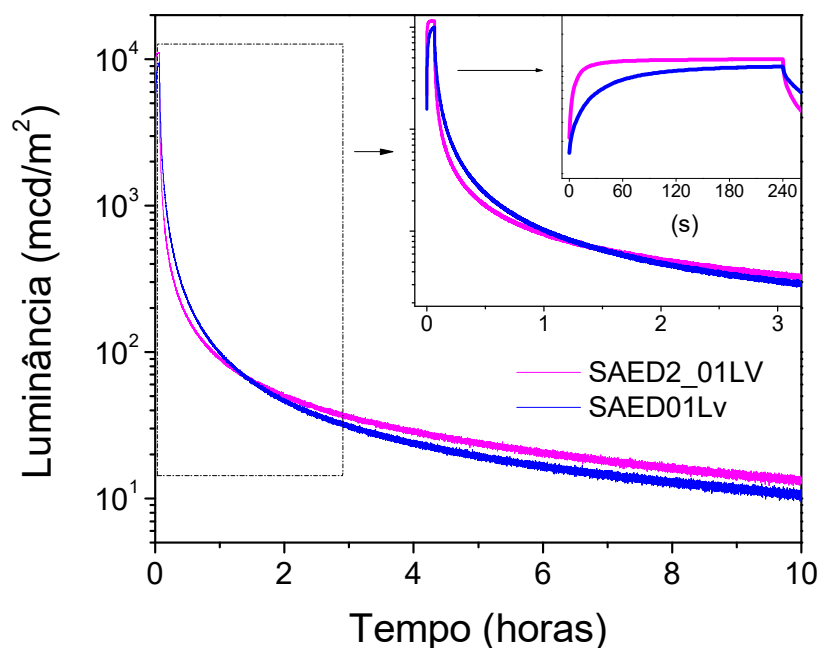


Figura 4.35 –Comparação entre as amostras SAED01LV e SAED2\_01 LV.

#### 4.5.4 Modelo para a luminescência persistente no SAED

Na literatura são encontrados diversos modelos que tentam descrever o fenômeno de luminescência persistente no SAED e compostos similares (seção 2.1). Dentre eles, os que são atualmente mais aceitos são os de Clabau et al. (2005) e de Brito et al. (2012). Os dois trabalhos no entanto, discordam entre si em vários pontos, como por exemplo na causa da emissão em baixos comprimentos de onda (435 nm). No presente trabalho foi observada a emissão em 435 nm à temperatura ambiente, que de acordo com o modelo de Clabau só deveria aparecer abaixo da temperatura ambiente e é devido ao  $\text{Eu}^{3+}$ . Adicionalmente, constatou-se no presente trabalho que a amostra com a maior quantidade percentual de  $\text{Eu}^{2+}$  (SAED01V), e conseqüentemente menor de  $\text{Eu}^{3+}$ , foi a que apresentou maior intensidade desta banda. Portanto, de acordo com os resultados observados no presente trabalho, pode-



se sugeriu que a banda centrada em 435 nm está relacionada com o  $\text{Eu}^{2+}$ . Diante desses aspectos e de outros já apresentados (Sec. 2.1), nesse trabalho será utilizado o modelo de Brito et al. (2012) para a descrição do processo de luminescência persistente no  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .

Na Figura 4.36 é apresentado um diagrama ilustrativo para descrição do fenômeno de luminescência persistente no SAED, construído a partir do modelo de Brito et al. (2012). Os valores de energia da banda proibida e a posição dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{2+}$  foram obtidos do trabalho de Dorenbos (2005) e os valores de profundidade das armadilhas do trabalho de Matsuzawa et al., 1996.

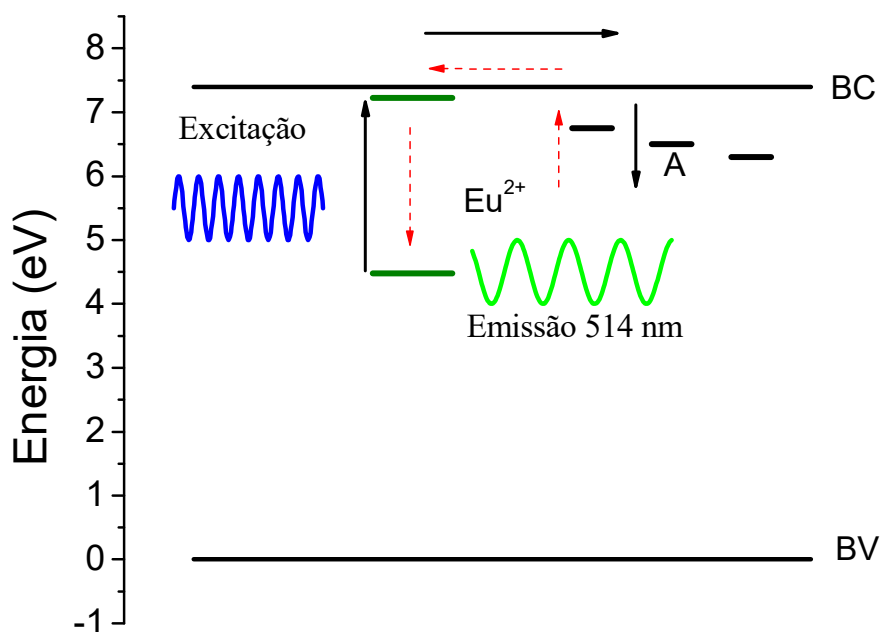


Figura 4.36 – Modelo ilustrativo do processo de luminescência persistente utilizado no presente trabalho.

De acordo com o modelo de Brito et al. (2012), o processo de luminescência representado pelo diagrama anterior pode ser descrito da seguinte forma. Durante o processo de carregamento (setas pretas) o  $\text{Eu}^{2+}$  passa para o estado excitado, cujo nível de energia fica próximo à banda de condução (BC) do material. Devido a esta proximidade, alguns dos elétrons podem escapar para a BC, processo esse facilitado pelo tempo de vida relativamente longo da transição do  $\text{Eu}^{2+}$ , em torno de 1  $\mu\text{s}$ . Uma vez na BC, os elétrons podem movimentar-se mais livremente até serem capturados por armadilhas (A) cuja natureza é ainda desconhecida. Esta primeira etapa é caracterizada por uma competição entre o processo de recombinação (fotoluminescência) e o armadilhamento dos portadores de carga, até que o equilíbrio seja alcançado. A etapa de descarregamento (setas vermelhas) é iniciada pela absorção de energia térmica responsável pelo desarmadilhamento dos elétrons, que

retornam para a BC e populam o nível do  $\text{Eu}^{2+}$  excitado, que relaxa e em seguida decaem radiativamente emitindo um fóton de luz. Nesta última etapa é possível que haja processos de rearmadilhamento, o que prolonga ainda mais a luminescência persistente.

#### 4.5.5 *Conclusões parciais*

De acordo com os resultados de caracterização de tempo de decaimento, todas as amostras produzidas apresentaram o fenômeno de luminescência persistente, sendo as amostras LV as que apresentaram melhor comportamento. Este aspecto foi atribuído ao fato delas serem corpos translúcidos aliadas a um eficiente processo de redução do Eu e incorporação do Dy. De acordo com a análise das curvas de decaimento luminescentes pôde-se confirmar o importante papel do  $\text{Dy}^{3+}$  na propriedade de luminescência persistente. Com dopagem de apenas 0,1mol% desse íon foram obtidos os melhores resultados, apresentando boa intensidade luminescente por um longo período de tempo. Portanto, foi constatado que não existe a necessidade da adição de grandes quantidades de codopantes que podem ocasionar processos de *quenching* e segregação de fases, diminuindo a eficiência da propriedade. Também foi constatado que para as concentrações estudadas, processos de *quenching* devido íon ativador são improváveis, talvez ocorrendo com o aumento indiscriminado de ativadores. Entretanto foi observada a influência da concentração deste íon principalmente durante o processo de carregamento, evidenciando a boa qualidade da composição SAED2\_01. Por fim foi montado um esquema ilustrativo capaz de descrever o fenômeno de luminescência persistente no aluminato de estrôncio, fornecendo as informações necessárias para o entendimento dos mecanismos envolvidos.

## ***5 CAPÍTULO 5 – Conclusões***

## 5.1 Conclusões

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho ficou demonstrada a viabilidade do método Pechini na produção de pós de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Foi desenvolvido com sucesso um procedimento adequado e eficiente para a sinterização a laser de cerâmicas de SAED, obtendo amostras com boas características microestruturais sem distinção entre centro o borda do corpo cerâmico. As cerâmicas apresentaram transparência em torno de 40% na região entre 400-800nm. Mesmo sem o controle de atmosfera foi possível a obtenção de  $\text{Eu}^{2+}$  nas cerâmicas sinterizadas, que também apresentaram a propriedade de luminescência persistente. Este fato mostra que a sinterização a laser é um método alternativo na produção de materiais cerâmicos com propriedade de luminescência persistente.

Realizando tratamento térmico em forno a vácuo foi possível melhorar a eficiência do processo de redução do  $\text{Eu}^{2+}$  e consequentemente a incorporação dos dopantes. Dessa forma esse procedimento obteve sucesso na diminuição da segregação de fases relacionadas ao Eu e evitou esta segregação em cerâmicas sinterizadas a vácuo.

Medidas de XANES em paralelo às medidas de fotoluminescência foram eficientes na descrição da importância da concentração de dopantes durante o processo de redução do  $\text{Eu}^{3+}$ . De acordo com esses resultados foi possível observar a influência da concentração, principalmente de Dy, no processo de redução do Eu. Observou-se que as amostras V e LV apresentam um decaimento linear da quantidade relativa  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  como aumento da concentração de Dy, enquanto que as amostras L apresentam um decaimento exponencial, refletindo o aspecto fora do equilíbrio da sinterização a laser. Além disso, foi constatado que o método de mais eficiente para a redução do Eu é a sinterização a vácuo, seguido do LV e L.

Através do estudo em forno a vácuo aliado a sinterização a laser e informações da literatura, foi constatado que a hipótese de  $\text{O}_i$  é a mais apropriada para descrever a compensação de cargas devido a incorporação do  $\text{Eu}^{3+}$ . Além disso foi proposto o mecanismo de redução do  $\text{Eu}^{3+}$  durante os processamentos a laser e a vácuo. Este mecanismo foi generalizado para os demais aluminatos e em conjunto com equações já existentes são capazes de descrever o processo de redução em diferentes condições experimentais.

Medidas de fotoluminescência mostraram que a concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  tem um importante papel no espectro de excitação. Foi mostrado que amostras com alta concentração absoluta de  $\text{Eu}^{2+}$  são mais facilmente estimuladas na região entre 400-450 nm que amostras

com baixa concentração. Informação esta bastante relevante do ponto de vista aplicado, pois significa que para ambientes fechados uma alta concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  é essencial.

Por último, foi visto que para a propriedade de luminescência persistente as cerâmicas LFv são as mais apropriadas. Pois, unem uma boa qualidade microestrutural originada da sinterização a laser, com a alta eficiência da redução do európio no processamento a vácuo. Também foi constatado que a adição de apenas uma pequena quantidade de Dy já é suficiente para a obtenção de uma cerâmica de boa qualidade. Dessa forma, a composição SAED2\_01LV une a boa eficiência de excitação mesmo na região visível, com uma boa qualidade microestrutural e ainda apresentando-se com a melhor característica de luminescência persistente. Sendo portanto a concentração ideal encontrada no presente trabalho. Com base no modelo de Brito et al. (2012) foi montado um modelo para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{EuDy}$ , sendo possível a descrição do fenômeno de forma coerente com os resultados encontrados.

## ***6 CAPÍTULO 6 – Referências bibliográficas***

## 6.1 Referências:

- ABBRUSCATO, V., “Optical and electrical properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ”, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 930–933 (1971).
- AITASALO, T., Deren, P., Hölsa, J., Jungner, H., Krupa, J.-C., Lastusaari, M., Legendziewicz, J., Niittykoski, J., and Strek, W., “Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions”, *J. Solid State Chem.*, **171**, 114–122 (2003).
- AROZ, R., Lennikov, V., Cases, R., Sanjuán, M. L., Fuente, G. F., Muñoz, E., “Laser synthesis and luminescence properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  phosphors”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 4363–4369 (2012).
- AVDEEVA, M., Yakovlev, S., Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., “Transitions between  $\text{P}_{21}$ ,  $\text{P}_{63}(\sqrt{3}\text{A})$ , and  $\text{P}_{6322}$  modifications of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  by in situ high-temperature X-ray and neutron diffraction.”, *J. Solid State Chem.*, **180**, 3535–3544 (2007).
- AVCI, N., Korthout, K., Newton, M. A., Smet, P. F., Poelman, D., “Valence states of europium in  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  phosphors”, *Opt. Mater. Express*, **2** (3), 321 (2012).
- BAGNATO, V. S., “Os Fundamentos da Luz Laser”, *Física na Escola*, **2** (2), 4-9 (2001).
- BINNEMANS, K., “Interpretation of Europium(III) spectra”, *Coord. Chem. Rev.*, **295**, 1–45 (2015).
- BLASSE, G., Grabmaier, B. C., “Luminescent Materials”, *Berlin: Springer-Verlag*, (1994).
- BRITO, H. F., Hölsa, J., Laamanen, T., Lastusaari, M., Malkamäki, M., and Rodrigues, L. C. V., “Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work”, *Opt. Mater. Express*, **2** (4), 372 (2012).
- BUNKER, G., “Introduction to EXAFS”, *Cambridge University Press*, (2010).
- CHANG, C., Xu, J., Jiang, L., Mao, D., Ying, W., “Luminescence of long-lasting  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  phosphor by co-precipitation method”, *Mater. Chem. Phys.*, **98**, 509–513 (2006).
- CHEN, X.Y., Li, Z., Bao, S. P., Ji, P. T., “Porous  $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(\text{Eu}^{3+})$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ) phosphors prepared by Pechini-type sol–gel method: The effect of solvents”, *Opt. Mater.*, **34**, 48–55 (2011).
- CHOI, S.-W., Hong, S. H., “Size and morphology control by planetary ball milling in  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphors prepared by Pechini method and their luminescence properties”, *Mater. Sci. Eng. B*, **171**, 69–72 (2010).
- CLABAU, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A., and Le Mercier, T., “Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors  $\text{Eu}^{2+}$  - Doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  with Codopants  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{B}^{3+}$ ”, *Chem. Mater.*, **17**, 3904-3912 (2005).
- COTTON, S., “Lanthanide and Actinide Chemistry”, *Uppingham School*, Uppingham, Rutland, UK, 71 (2006).
- DORENBOS P., “Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals”, *J. Lumin.* **108**(1-4), 301–305 (2004).
- DORENBOS P., “Mechanism of Persistent Luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  Codoped Aluminate and Silicate Compounds”, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (7), H107-H110 (2005).
- EECKHOUT, K.V., Smet, P. F., and Poelman, D., “Persistent Luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped Compounds: A Review”, *Materials*, **3**, 2536-2566 (2010).

- ECKHOUT, K.V., Smet, P.F. and Poelman, D., “Luminescent Afterglow Behavior in the  $M_2Si_5N_8$ : Eu Family ( $M = Ca, Sr, Ba$ )”, *Materials*, **4**, 980-990 (2011).
- ESCRIBANO, P., Marchal, M., Sanjuanb, M. L., Alonso-Gutierrez, P., Juliana, B., Cordoncilloa, E., “Low temperature synthesis of  $SrAl_2O_4$  by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization”, *J. Solid State Chem.*, **178**, 1978–1987 (2005).
- FARIDNIA, B., and Motlagh, M.M.K., “Optimising synthesis conditions for long lasting  $SrAl_2O_4$  phosphor”, *Pigment & Resin Technology*, **36/4**, 216–223 (2007).
- FUKUDA, K., Fukushima, K., “Crystal structure of hexagonal  $SrAl_2O_4$  at 1073K”, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2709–2714 (2005).
- GAKI, A., Perraki, Th., Kakali, G., “Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate”, *J.Eur.Ceram.Soc*, **27**, 1785–1789 (2007).
- GÜLGÜN, M. A., Popoola, O. O., and Kriven, W. M., “Chemical Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Powders”, *J. Am. Ceram.Soc*, **77** (2), 531 – 39 (1994).
- HAN, S., Singh, K.C., Cho, T.-Y., Leea, H.-S., Jakhar, D., Hulmec, J. P., Hana, C.-H., Kima, J.-D., Chuna, I.-S., Gwak, J., “Preparation and characterization of long persistence strontium aluminate phosphor”, *J. Lumin.*, **128**, 301–305 (2008).
- HENDERSON, C.M.B., Taylor, D., “The structural behaviour of the nepheline family: (1) Sr and Ba aluminates ( $MA_2O_4$ )”, *Mineral. Mag.*, **45**, 111–127 (1982).
- HERNÁNDEZ, M.T., González, M., “Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating”, *J. Eur. Ceram.Soc.*, **22**, 2861–2868 (2002).
- JAKLEVIC, J., Kirby, J.A., Klein, M.P., and Robertson, A.S., “Fluorescence and Detection of EXAFS: Sensitivity Enhancement for Dilute Species and Thin Films”, *Solid State Commun.*, **23**, 679 – 682 (1977).
- JESUS, F. A. A., Silva, R. S., Macedo, Z. S., “Synthesis of  $Bi_4Ge_3O_{12}$  ceramic scintillators by the polymeric precursor method”, *J Therm. Anal. Calorim*, **100**, 537–541 (2010).
- JESUS, L.M., Santos, J.C.A., Sampaio, D.V., Barbosa, L.B., Silva, R.S., M'Peko, J.-C., “Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of  $CaCu_3Ti_4O$  electroceramics:(micro)structures, phase development and dielectric properties”, *J. Alloys Compd.*, **654**, 482 – 490 (2016).
- Ji, Z., Tian, S., Chen, W., Kong, Z., Wu, J., “Enhanced long lasting persistent luminescent  $SrAl_2O_4$ :Eu,Dy ceramics prepared by electron beam bombardment”, *Radiat. Meas.*, **59**, 210 – 213 (2013).
- JIA, W., Yuan, H., Lu, L., Liu, H., Yen, W. M., “Crystal growth and characterization of  $Eu^{2+}, Dy^{3+}$ :  $SrAl_2O_4$  and  $Eu^{2+}, Nd^{3+}$ :  $CaAl_2O_4$  by the LHPG method”, *J. Cryst. Growth*, **200**, 179-184 (1999).
- JU, G., Hu, Y., Chen, L., Wang, X., Mu, Z., “Concentration quenching of persistent luminescence”, *Phys. B*, **415**, 1–4 (2013).
- JU, G., Hu, Y., Chen, L., Wang, X., Mu, Z., “Recent progress in  $Eu^{2+}$ -activated phosphate persistent phosphors” *Optical Materials*, **36**, 1920–1923 (2014).
- KAMADA, M., Murakami, J., Ohno, N., “Excitation spectra of a long-persistent phosphor  $SrAl_2O_4$ : Eu, Dy in vacuum ultraviolet region”, *J. Lumin.*, **87-89**, 1042-1044 (2000).
- KANG, Suk-Joong L., “Sintering”, *Elsevier* (2005).
- KATSUMATA, T., Nabae, T., Sasajima, K., Matsuzawa, T., “Growth and characteristics of long persistent  $SrAl_2O_4$ - and  $CaAl_2O_4$  based phosphor crystals by a floating zone technique”, *Journal of Crystal Growth*, **183**, 361-365 (1998).



- KATSUMATA, T., Sakai, R., Komuro, S., Morikawa, T., Kimura, H., “Growth and characteristics of long duration phosphor crystals”, *J. Cryst. Growth*, 198/199, 869-871 (1999).
- KORTHOUT, K., Eeckhout, K. V., Botterman, J., Nikitenko, S., Poelman, D. and Smet, P. F., “Luminescence and x-ray absorption measurements of persistent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$  powders: Evidence for valence state changes”, *Phys. Rev. B*, **84**, 085140 (2011).
- LASTUSAARI, M., Laamanen, T., Malkamäki, M., Eskola, K. O., Kotlov, A., Carlson, S., Welter, E., Brito, H. F., Bettinelli, M., Jungner, H., and Hölsä, J., “The Bologna Stone: history’s first persistent luminescent material”, *Eur. J. Mineral.*, **24**, 885–890 (2012).
- LIYUAN, X., Qin, X., Yingliang, L., “Preparation and characterization of flower-like  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  phosphors by sol-gel process”, *J. Rare Earths*, **29** (1), 39 (2011).
- LÜ, X., Shu, W., Yu, Q., Fang, Q. and Xiong, X., “Roles of Doping Ions in Persistent Luminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$  Phosphors”, *Glass Phys. Chem.*, **33** No. 1, 62–67 (2007).
- MACEDO, Z.S., Silva, R.S., Valerio, M.E.G., “Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (6), 1076 (2004).
- MARCHAL, M., Escribano, P., Carda, J.B., Cordoncillo, E., Vallet-Regí, M., Conde, F., Sánchez, J., Andrés, A., “Long-Lasting Phosphorescent Pigments of the Type  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$  (R = Dy, Nd) Synthesized by the Sol-Gel Method”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 989–992 (2003).
- MATSUZAWA, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., and Murayama, Y., “A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness”, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (5), 2670 (1996).
- MCKEEVER, S. W. “Thermoluminescence of Solids”, *New York: Cambridge University Press*, (1985).
- MOTHUDI, B.M., Ntwaeaborwa, O.M., Botha, J.R., Swart, H.C., “Photoluminescence and phosphorescence properties of  $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  (M=Ca, Ba, Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500 °C”, *Physica B*, **404**, 4440–4444 (2009).
- NAZAROV, M., Nazida, A., Calyn, S. C. M., Aziz, N. M. A., and Ahmad-Fauzi, M. N., “Low-temperature luminescence of nanosized  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ ”, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, **11** (N1-2), 2012.
- NEVVILLE, M., “Fundamentals of XAF”, *Chicago: Consortium for Advanced Radiation Sources*, (2004).
- NICHOLS E.L. “Fluorescence and Phosphorescence”, *State Meeting*, 219 - 238 (1906).
- OLIVEIRA, T.C., et al. “Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics”, *Ceram. Int.*, **40**, 16209–16212 (2014).
- OREA, A. C., “Modelo termodinâmico para o aquecimento, a Laser, e suas aplicações ao processamento de materiais”, tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, (1994).
- OZAWA, T., “Thermal analysis D review and prospect”, *Thermochim. Acta*, **355**, 35-42 (2000).
- PEI, Z., and Su, Q., “The valence change from  $\text{RE}^{3+}$   $\text{SrB}_4\text{O}_7$ : RE prepared in air and to  $\text{RE}^{2+}$  (RE = Eu, Sm, Yb) in the spectral properties of  $\text{RE}^{2+}$ ”, *J. Alloys Comp.*, **198**, 51-53 (1993).
- PENG, T., Huajun, L., Yang, H., Yan, C., “Synthesis of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$  phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties”, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 68–72 (2004).
- PENG, M., Pei, Z., Hong, G., Su, Q., “Study on the reduction of  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}$  prepared in air atmosphere”, *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 1–6 (2003).

- PENG, M., Qiu, J., Yang, L., Zhao, C., “Observation of  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  in barium hexa-aluminates with  $\beta'$  or  $\beta$ -alumina structures prepared in air”, *Opt. Mater.*, **27**, 591–595 (2004).
- PENG, M., Hong, G., “Reduction from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$  phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ ”, *J. Lumin.*, **127**, 735–740 (2007).
- POORT, S.H.M., Blokpoel, W.P., and Blasse, G., “Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in Barium and Strontium Aluminate and Gallate”, *Chem. Mater.*, **7**, 1547–1551 (1995).
- QIU, X., Xu, Y., Qiao, X., “Synthesis of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  from a mixed-metal citrate precursor”, *Mater. Lett.*, **61**, 2731–2734 (2007).
- RAHAMAN, M. N., “Ceramic processing”, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- READY, J. F., Farson, “LIA handbook of laser materials processing”, *Laser Institute of America* (2001).
- REZENDE, M.V.S., Montes, P. J. R., Valerio, M.E.G., Jackson, R.A., “The optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ : A computational and spectroscopic study” *Opt. Mater.*, **34**, 1434–1439 (2012).
- REZENDE, M.V.S., Montes, P. J. R., Soares, F.M.S., Santos, C. and Valerio, M.E.G., “Influence of co-dopant in the europium reduction in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  host” *J. Synchrotron Rad.*, **21**, 143–148 (2014).
- REZENDE, M.V. S., Valerio, M.E.G., Jackson, R.A., “Study of  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  reduction in  $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$  prepared in different gas atmospheres” *Mater. Res. Bull.*, **61**, 348–351 (2015).
- RODRIGUES, L.C.V., Stefani, R., Brito, H.F., Felinto, M.C.F.C., Hölsa, J., Lastusaari, M., Laamanen, T., Malkamäki, M., “Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ”, *J. Solid State Chem.*, **183**, 2365–2371 (2010).
- ROIG, A. P., “Síntesis y procesado de materiales inorgánicos por laser”, tese de doutorado, Instituto de ciência dos materiais, Universidade de Valencia, (2008).
- SAINES, P. J., Elcombe, M. M., Kennedy, B. J., “Lanthanide distribution in some doped alkaline earth aluminates and gallates”, *J. Solid State Chem.*, **179**, 613 – 622 (2006).
- SANTOS, Jr. B. F., Rezende, M.V.S., Montes, P. J. R., Araujo, R.M., Santos, M.A.C, Valerio, M.E.G., “Spectroscopy study of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ ” *J. Lumin.*, **132**, 1015–1020 (2012).
- SANTOS J.C.A., Silva, E.P., Sampaio, D.V., Souza, N.R.S., Alves, Y.G.S., Silva, R.S., “Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics”, *Mater. Lett.*, **160**, 456–458 (2015).
- SEGAL, D., “Chemical synthesis of ceramic materials”, *J. Mater. Chem.*, **7** (8), 1297–1305 (1997).
- SHAFIA, E., Aghaei, A., Bodaghi, M., Tahriri, M., “Combustion synthesis, structural and photo-physical characteristics of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  co-doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phosphor nanopowders”, *J Mater Sci. Mater. Electron.*, **22**, 1136–1142 (2011).
- SHANNON, R.D., “Revised Effective Ionic Radii and Systematics Studies of Interatomic Distances Halids and Chalcogenides”, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751 – 767 (1976).
- SILVA, R. S., and Hernandez, A. C., “Laser Sintering of  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics obtained from Nanometric Powders”, *Materials Science Forum*, Vols. **514-516**, 1216-1220 (2006).
- SILVA, R.S., “Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) sinterizadas a laser”, tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, (2006).
- SILVA, R. S., Bernardi, M. I. B., Hernandez, A. C., “Synthesis of non-agglomerated  $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  nanopowders by a modified polymeric precursor method”, *J Sol-Gel Sci Techn*, **42**, 173–179 (2007).

SILVA, M.S., Souza, S.T., Sampaio, D.V., Santos, J.C.A., Fonseca, E.J.S., Silva, R.S., “Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR laser sintered ceramic”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press 2016.

SMET, P. F., Avci, N., Eeckhout, K. V., and Poelman, D., “Extending the afterglow in  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$  persistent phosphors by electron beam annealing”, *Opt. Mater. Express*, **2** (10), 1306 (2012).

SOUZA, N. R. S., Silva, R. S., “Síntese e sinterização a laser de cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ ”, *Scientia Plena*, **8**, 034809 (2012).

SOUZA, N. R. S., “Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ ”, dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe (2014).

TAI, L.W., Lessing, P. A., “Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors”, *J. Mater. Res.*, **7**, 502–510 (1992).

TILLEY R. J. D., “Defects in solids”, *John Wiley & Sons*, Inc. 2008.

VISCOVINI, R. C., “Lasers de  $\text{CO}_2$  estabilizados em frequência e espectroscopia de alta resolução do  $^{13}\text{D}_3\text{OD}$ ”, tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, (2000).

WANG D., Yin Q., Li Y., Wang M., “Concentration quenching of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SrO Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{2+}$  phosphor”, *J. Lumin.*, **97**, 1–6 (2002).

WANG, L., Zhu, Y., “Preparation of nano-sized  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  using an amorphous hetero-nucleus complex as a precursor”, *J. All. Comp.*, **370**, 276–280 (2004).

WIGLUSZ, R.J., Grzyb, T., Watras, A., Deren, P. J., Lis, S., Strek, W., “An impact of sintering temperature and doping level on structural and spectral properties of Eu-doped strontium aluminium oxide”, *J. Rare Earths*, **29** (12), 1105 (2011).

WILHELM, B., Romano, V., and Weber, H.P., “Reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in Al-Codoped Silica Glasses Fabricated by the Sol-Gel Technique and  $\text{CO}_2$ -Laser Processing”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **32**, 259–262 (2004).

WILL, G., “Powder Diffraction”, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1-2 (2006).

WU, Z.C., Shi, J.X., Wang, J., Wu, H., Su, Q., Gong, M.L., “Synthesis and luminescent properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$  green-emitting phosphor for white LEDs”, *Mater. Lett.*, **60**, 3499–3501 (2006).

UEDA, J., Kuroishi, K., and Tanabe, S., “Yellow persistent luminescence in  $\text{Ce}^{3+}\text{--Cr}^{3+}$ -codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation”, *Appl. Phys. Express*, **7**, (2014).

XIAO, L., Meng, S., Junying, Z., Tianmin, W., “Effect of mixing process on the luminescent properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  long afterglow phosphors”, *J. Rare Earths*, **28** (1), 150 (2010a).

XIAO, Q., Xiao, L., Liu, Y., Chen, X., Li, Y., “Synthesis and luminescence properties of needle-like  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$  phosphor via a hydrothermal co-precipitation method”, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 1026–1030 (2010b).

XUE, Z., Deng, S., Liu, Y., “Synthesis and luminescence properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  nanosheets”, *Physica B*, **407**, 3808–3812 (2012).

ZENG, Q., Pei, Z., Wang, S., Su, Q., “The reduction of Eu in  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$  prepared in air and the luminescence of  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\text{:Eu}$ ”, *J. Alloys Compd.*, 275–277 238–241 (1998).

ZHANG, L., Feng, J., Pan, W., “Vacuum sintering of transparent  $\text{Cr:Y}_2\text{O}_3$  ceramics”, *Ceram. Int.*, **41**, 8755–8760 (2015).

ZHOU, G., Wang, Z., Zhou, B., Zhao, Y., Zhang, G., Wang, S., “Fabrication of transparent  $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  ceramics via vacuum sintering”, *Opt. Mater.*, **35**, 774–777 (2013).

## ***7 Anexo I – Produção acadêmica no período***



ELSEVIER



CrossMark

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Ceramics International 42 (2016) 4306–4312

CERAMICS  
INTERNATIONAL[www.elsevier.com/locate/ceramint](http://www.elsevier.com/locate/ceramint)

# Translucent and persistent luminescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics

D.V. Sampaio<sup>a</sup>, N.R.S. Souza<sup>a</sup>, J.C.A. Santos<sup>a</sup>, D.C. Silva<sup>a</sup>, E.J.S. Fonseca<sup>b</sup>, C. Kucera<sup>c</sup>, B. Faugas<sup>c</sup>,  
J. Ballato<sup>c</sup>, R.S. Silva<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

<sup>b</sup>Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-900 Maceió, AL, Brazil

<sup>c</sup>Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies (COMSET) and the Department of Materials Science and Engineering, Clemson University, Clemson, SC 29625, USA

Received 1 October 2015; received in revised form 19 November 2015; accepted 19 November 2015  
Available online 2 December 2015

## Abstract

Ceramics that exhibit persistent luminescence are usually opaque, which limits their utility. In this work, a laser-sintering technique is employed to produce persistent luminescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$  ceramics that has enhanced translucency in the visible spectral range. In this technique, a  $\text{CO}_2$  laser was used as the main heating source for sintering with no atmosphere control employed. The ceramics sintered at a power density of  $3.1 \text{ W/mm}^2$  yielded homogeneous grain size distributions and transmittance up to 40% in the range of 600–800 nm. Upon sintering in air, the ceramics exhibited the characteristic green emission from the  $\text{Eu}^{2+}$  ion, corresponding to the  $5d \rightarrow 4f$  transition (514 nm) and a weak emission from the  $\text{Eu}^{3+}$  ion at 614 nm, corresponding to the  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  transition. The valence of europium ions was further studied by the X-ray absorption spectroscopy in the XANES region and those details are reported herein.

© 2015 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** Laser-sintering; Persistence luminescence; Strontium aluminate; Translucent ceramics; XANES

## 1. Introduction

Over the past decade, materials that exhibit persistent luminescence have attracted attention due to their great potential for use in electronic displays, high-energy detectors, digital radiography, optical memories and storing images [1,2]. In many cases, ceramics are more appropriate than single crystals or powders due to their ease of handling and better mechanical robustness. Moreover, ceramics are more economically viable than single crystals in that they are cheaper and easier to fabricate, they can be produced in different shapes and sizes, and they are easier to implement in large scale production facilities.

Silicates and aluminates doped with rare earths, specifically europium and dysprosium, have been shown to exhibit phosphorescent properties and stability that are superior to those of zinc sulfide, thus increasing interest in the study of these phosphorescent hosts [3,4]. In the aluminate family, the

strontium aluminate phases ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  and  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) doped with rare earth have been the most suitable candidates for obtaining attractive luminescent properties. The  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  (SAED) phase particularly stands out, where persistent luminescence with emission visible to the naked eye has been reported up to 30 h [5,6]. The SAED phase glows in the dark after previous excitation by solar light or even common lamps, providing its most important application as passive night-time signals. Several synthesis methods have been used to produce SAED [7–10] and usually an annealing in a reducing atmosphere is applied in order to reduce the europium to the divalent state. This process is necessary to achieve the persistent luminescence property with characteristic green emission from the  $\text{Eu}^{2+}$  ion.

Additionally, it has been demonstrated that the transparency of ceramics in the visible spectral region can increase the intensity of the persistent luminescence emission by exciting the entire volume of the host and allowing most of the emitted light to reach the surface [11,12]. Even though the non-cubic crystal structure of SAED will ultimately limit its transparency,

\*Corresponding author. Tel.: +55 79 2105 6847; fax: +55 79 2105 6807.  
E-mail address: [rsilvafisica@gmail.com](mailto:rsilvafisica@gmail.com) (R.S. Silva).



# Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR-BaTiO<sub>3</sub> laser-sintered ceramics



M.S. Silva<sup>a</sup>, S.T. Souza<sup>b</sup>, D.V. Sampaio<sup>c</sup>, J.C.A. Santos<sup>c</sup>, E.J.S. Fonseca<sup>b</sup>, R.S. Silva<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, 56000-000 Salgueiro, PE, Brazil

<sup>b</sup> Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-900 Maceió, AL, Brazil

<sup>c</sup> Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 26 August 2015

Received in revised form

22 December 2015

Accepted 11 January 2016

Available online 22 January 2016

### Keywords:

Barium titanate

Laser sintering

C-AFM

PTCR

Thermistor

## ABSTRACT

Thermistor ceramics based on BaTiO<sub>3</sub> (BT) with a positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) are widely used for sensor applications in the semiconductor industry. The distinct properties of the ceramics depend on the conditions used to process them. In this work, a laser sintering technique was employed to produce BaTiO<sub>3</sub>:La,Mn ceramics for the first time. In this technique, a CO<sub>2</sub> laser was used as the main heating source and no atmosphere control was employed. The ceramics sintered at a power density of 5.5 W/mm<sup>2</sup> for 1 s presented high relative density, homogeneous microstructures, and a PTCR jump of three orders of magnitude. From simultaneous electrical and topographical images obtained via conductive atomic force microscopy (C-AFM), it was possible to estimate the depletion layer in PTCR-BT ceramics to be at about 600 nm. The results presented here support the core-shell model employed to explain the electrical microstructure in PTCR-BT ceramics.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Perovskite-structured BaTiO<sub>3</sub> (BT) has a relatively high tolerance for many cation dopants, which are normally used to engineer the electrical properties of the material. In this way, BT has found a number of electro-optic, electromechanical, and dielectric applications [1–3]. Nevertheless, as recognized in literature, the largest commercial markets for this material seem to still be positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) and multilayer ceramics capacitors (MLC) [1,4,5]. For these applications, the formulation often involves the incorporation of rare-earth (RE) cations into the host material [6–9], the resulting electrical properties is strongly affected by the change in the occupational sites in the perovskite lattice. Donors such as rare earths often occupy the Ba<sup>2+</sup> site in the grain regions, whereas acceptors such as Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> for the Ti<sup>4+</sup> ions are segregated at the grain boundaries [4,6]. Donors are used to induce semiconductivity in the grains whereas acceptors act as electron traps at the grain boundary regions. This chemical heterogeneity gives rise to an *n*–*i*–*n* type structure between adjacent grains due to the creation of Schottky barriers at the grain boundaries [5,6,10].

The currently accepted model to explain the PTCR effect was firstly proposed by Heywang in 1961 and modified by Jonker in 1964 (Heywang–Jonker model) [6,11]. According to Heywang, the increase of the electrical resistivity of the material is attributed to the arising of a potential barrier in the grain boundaries region because of the presence of acceptor states in this region forming a bidimensional layer of electron traps [4–6]. The height of the potential barrier is inversely proportional to the dielectric permittivity. Starting from Curie temperature, the permittivity reduction leads to a positive coefficient of resistivity as a function of the temperature due to the conductivity depends of the potential barrier height [4–6]. Jonker proposed a complementary model based on ferroelectric behavior of the tetragonal BT to explain the low resistivity below Curie temperature [6]. In this model, the spontaneous polarization could cancel out the potential barrier in regions along the polarization perpendicular to the grain boundary because of the creation of surface charges in this region. Later, in 1976, Daniels and Wernicke [12,13] introduced a defect chemical model that characterizes the nature and behavior of the electrically charged point defects that are responsible for the development of the PTCR effect in BaTiO<sub>3</sub>, which is not clarified by Heywang's or Jonker's models. According to the authors, two conditions must be satisfied to make BT semiconducting ceramics: (i) oxygen deficiency by intrinsic reduction and (ii) donor doping. PTCR properties only appear, however, in the case of donor doping. The model proposed

\* Corresponding author. Fax: +55 79 2105 6807.

E-mail address: [rsilvafisica@gmail.com](mailto:rsilvafisica@gmail.com) (R.S. Silva).

# Influence of calcium substitution on defect disorder in barium titanate by atomistic simulation

D V Sampaio<sup>1</sup>, J C A Santos<sup>1</sup>, M V dos S Rezende<sup>2</sup>,  
M E G Valerio<sup>1</sup> and R S Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal University of Sergipe, Physics department, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

<sup>2</sup> Federal University of Sergipe, Physics department, 49500-000, Itabaiana, SE, Brazil

E-mail: [rsilvafisica@gmail.com](mailto:rsilvafisica@gmail.com)

Received 24 March 2015, revised 9 October 2015

Accepted for publication 21 October 2015

Published 16 November 2015



CrossMark

## Abstract

In this work, classical atomistic simulation was employed to study the intrinsic disorder influenced by calcium substitution in BaTiO<sub>3</sub> structure. The defects were modeled using the Mott–Littleton approximation, in which: a spherical region of the lattice surrounding the defect is treated explicitly, all interactions are considered, and more distant parts of the lattice are treated using a continuum approach. Frenkel, Schottky, pseudo-Schottky and anti-Schottky defects in Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ( $x = 0-1$ ) were investigated. It was found that the most probable defects to occur in this system are CaO pseudo-Schottky defect and the incorporation of Ca<sub>Ti</sub>'' with compensation by oxygen vacancy.

Keywords: barium calcium titanate, barium titanate, Mott–Littleton approximation, classical atomistic simulation

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>—BT) was the first ceramic material in which ferroelectric behavior was observed. Since then, it has been widely studied due to its high dielectric constant, good stability with temperature, etc [1]. Due to its excellent properties, BT has been used for a large number of dielectric, electromechanical and electro-optic applications, but the largest commercial markets are found in positive temperature coefficient resistors (PTCR) and multilayer ceramics capacitors (MLCC) [2, 3].

Many cations dopants are highly soluble in BT and they are used to engineer the electrical properties of this material. Among the modified BT systems, barium calcium titanate



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

# Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electroceramics: (micro)structures, phase development and dielectric properties

L.M. Jesus<sup>a,\*</sup>, J.C.A. Santos<sup>b</sup>, D.V. Sampaio<sup>b</sup>, L.B. Barbosa<sup>b</sup>, R.S. Silva<sup>b</sup>, J.-C. M'Peko<sup>a</sup><sup>a</sup> Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil<sup>b</sup> Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão 49.100-000, Sergipe, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 27 May 2015

Received in revised form

28 August 2015

Accepted 4 September 2015

Available online 8 September 2015

## Keywords:

Ceramics

Laser processing

Microstructure

X-ray diffraction

Scanning electron microscopy

Dielectric response

## ABSTRACT

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) powder was synthesized in this work by applying a modified polymeric precursor method, followed by calcination at 700–800 °C for 2 h, and, then, conventional as well as laser sintering. Dense and homogeneous microstructures were achieved, with observation of an increase in average grain size with raising sintering temperature or laser power density. The grain size in the laser sintering revealed smaller than in conventional sintering, because the former involved very high heating rates coupled with lower annealing time. Moreover, sintering toward high temperatures or laser power densities resulted in CCTO containing traces of CuO- and  $\text{TiO}_2$ -like phases. This result is promoted by a thermally-assisted migration of  $\text{Cu}^{2+}$  to the interfaces (grain boundaries and sample surfaces), toward which  $\text{Cu}^{2+}$  is proposed to reduce in air to  $\text{Cu}^+$ . Because involving as well very high cooling rates, laser sintering had the effect of inhibiting  $\text{Cu}^+$  re-oxidation to  $\text{Cu}^{2+}$ , accounting for  $\text{Cu}_2\text{O}$  stabilization instead of the CuO phase identified in conventional sintering. The dielectric responses of the ceramics showed to be strongly dependent on the processing method through the (micro)structural characteristics achieved during sintering. This complex dependence is discussed in terms of the effects expected from bulk versus grain boundaries in such materials.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In the last years, laser technology has been employed in an increasing variety of processes. For instance, laser heating can be controlled for use in cutting, soldering, ablation and coating [1,2]. Potential use of lasers for deposition, sintering and texturing of thin films [3], as well as crystallization of glasses [4] has also been widely investigated. The first sintering results of an entire bulk ceramic using a  $\text{CO}_2$  laser reported the occurrence of microstructural damage in the sintered bodies [5]. Thereafter, several works [6–11] have shown that the damage can be successfully controlled through a suitable optimization of the laser parameters, yielding excellent pore shrinkage and cracks-free high-density ceramics. Examples of the potential use of this processing procedure include improvement in the transparency and scintillator properties of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ceramics [7,8], phase development-related enhancement

in the dielectric permittivity  $\epsilon'$  (real part) of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ceramics [10], etc. In previous reports, we have also achieved dense and nano-structured  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics using the laser sintering technique [9,11].

Calcium copper titanate ( $\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{TiO}_3$  or, equivalently,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  – CCTO) shows a body centered cubic supercell with space group  $Im\bar{3}$  in which the  $\text{Ti}^{4+}$  ions occupy centrosymmetric position in the octahedral sites. This material has attracted great attention in literature because of its potential application in microelectronic devices, as showing very high  $\epsilon'$  values ( $\sim 12,000$ ) with good stability from room temperature to 300 °C, as can be found in the work by Subramanian et al. [12]. Usually, high dielectric permittivity values in  $\text{ABO}_3$ -structured perovskite materials, like CCTO, are related to ferroelectricity originated by off-centering of the B-site cation [13]. Interestingly, no phase transition has been registered in CCTO from –238 °C to 1000 °C [12,14], leaving the understanding of origin of these high  $\epsilon'$  values in such a conclusively non-ferroelectric material to some controversy. In addition, structural [12,14] and spectroscopic [15] investigations have ruled out any anomaly in CCTO crystal structure and lattice vibrations,

\* Corresponding author.

E-mail address: [lilianmfisica@gmail.com](mailto:lilianmfisica@gmail.com) (L.M. Jesus).





# Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics



J.C.A. Santos, E.P. Silva, D.V. Sampaio, N.R.S. Souza, Y.G.S. Alves, R.S. Silva\*

Department of Physics, Federal University of Sergipe, CEP 49100, São Cristóvão, Sergipe, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 April 2015

Received in revised form

25 July 2015

Accepted 2 August 2015

Available online 4 August 2015

### Keywords:

YAG

Laser sintering

Radioluminescence

Ceramic materials

## ABSTRACT

A laser sintering technique was used to consistently and quickly sintering yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics doped with  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , or  $\text{Eu}^{3+}$ . The ceramic powders were synthesized by the polymeric precursor method presenting single crystalline phase after calcination at 1000 °C for 6 h. The ceramics were sintered by a laser sintering technique in which a  $\text{CO}_2$  laser is used as the main heating source. The laser-sintered ceramics presented high relative density (97%), low microstructural damage, and homogeneous grain size. The total processing time for YAG laser sintering was 11 min, which is remarkably lower than conventional sintering process in electric furnace. The radioluminescence (RL) emission of doped laser-sintered YAG ceramics were determined and their RL spectra presented the characteristic emissions of the dopants. Unexpectedly, despite the low concentration of dopants used in this work, the main emission of  $\text{Tb}^{3+}$  ( $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ ) was presented at 595 nm, in the green spectral region.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Yttrium aluminum garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ –YAG) belongs to the  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  system and has a cubic garnet structure. YAG is one of the three compounds of this system, the others being YAP ( $\text{YAlO}_3$ ) with a perovskite structure and YAM ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ) with a monoclinic structure [1]. Due to its good mechanical, thermal, and chemical properties, as well as its ability to substitute rare earth ions into the Y site, YAG is an ideal matrix for optical device applications such as lasers, light emitting diodes, phosphors, and scintillators [2–4]. Scintillators are luminescent materials that absorb ionizing radiation and convert the energy of this radiation into visible light. There are broad areas of application for scintillators, including: medical imaging, high energy physics, and industrial applications [5,6].

Applications for scintillator materials commonly require single crystals, which have a high production cost and limited availability of size and shape. When compared with the growth of single crystals, the synthesis of ceramics is less expensive, has an easier production process, and can be fabricated in predefined formats [7]. Recently, laser sintering has received much attention because of its potential application in the sintering of ceramics oxides [8–13]. In  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ceramics production, the laser sintering process has improved both the transparency and scintillator properties [9,10]. Furthermore, Ji et al. showed that after laser irradiation, a two-fold enhancement in the dielectric permittivity  $\epsilon'$  was

reached for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ceramics due to the stabilization of a high-temperature phase at room temperature (RT) and the crystallographic orientation of the ceramics [11]. Moreover, in our previous paper, we achieved dense and nanostructured  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics using a laser sintering technique [12,13]. The main advantages of this method are the rapid processing, the potential for using high heating and cooling rates (about 2000 °C/min) without crucibles, thereby reducing the risk of contamination, and the potential for sintering materials with high melting points. Therefore, in this paper we demonstrate the laser sintering of  $\text{Ce}^{3+}$ -,  $\text{Tb}^{3+}$ -, and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped YAG ceramics and characterize their radioluminescence (RL) emissions.

## 2. Experimental

YAG powders doped with rare earth elements were synthesized by a modified polymeric precursor method [14] using as precursor materials  $\text{Al}(\text{Cl}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%),  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.8%),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9%),  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9%), and  $\text{CeH}_8\text{O}_{18}\text{N}_8$  (Aldrich, 99.99%) according to the stoichiometry  $(\text{Y}_{0.995}\text{RE}_{0.005})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (RE = Ce, Eu, Tb). The powders calcined at 1000 °C for 6 h were mixed with a binder solution of polyvinyl alcohol in a concentration of 0.1 g/ml, and uniaxially compacted at about 120 MPa into 4-mm-diameter, 1.2-mm-thick disk-shaped samples. The sintering was then performed using a  $\text{CO}_2$  laser (GEM-100L–Coherent) in continuous mode as the main heating source: the laser sintering technique. In this technique, the laser beam (diameter =  $5.2 \pm 0.5$  mm) is fixed at the center of the sample throughout the sintering process. After preheating, the

\* Corresponding author.

E-mail address: [rsilvafisica@gmail.com](mailto:rsilvafisica@gmail.com) (R.S. Silva).



# Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped $\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics

Tiago Cordeiro de Oliveira, Marcelo Souza da Silva, Lilian Menezes de Jesus,  
David Vieira Sampaio, Jerre Cristiano Alves dos Santos, Natalilian Roberta da Silva Souza,  
Ronaldo Santos da Silva\*

*Department of Physics, Federal University of Sergipe, CEP 49100 São Cristóvão, Sergipe, Brazil*

Received 21 March 2014; received in revised form 9 July 2014; accepted 10 July 2014

Available online 18 July 2014

## Abstract

In this study, pure and Ca-, Mn-, and Zn-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powders, synthesized by the polymeric precursor method, are sintered by a new laser sintering technique in which a  $\text{CO}_2$  laser, in continuous mode, is employed as the main heating source. The laser-sintered ceramics show a single crystalline phase and have high relative density ( $\sim 98\% \text{ Y}_2\text{O}_3/\text{Ca}$ ), with a homogeneous and crack-free microstructure. When excited with X-rays, the samples present identical radioluminescence (RL) emission spectra, with a band centered at 495 nm. This emission is thought due to the presence of self-trapped excitons (STE).

© 2014 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** Laser sintering;  $\text{CO}_2$  laser; Yttria; Radioluminescence

## 1. Introduction

Scintillators are luminescent materials that absorb high-energy photons or particles and subsequently emit visible light. Oxide scintillator materials are characterized by their high thermal, chemical, and radiation stability. When compared with single crystals, ceramics are lower in cost, more easily produced, and have the potential for being produced in predefined formats [1], so it is important to study the production and luminescent emissions of ceramic scintillators. Yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) has a cubic crystalline structure with a lattice parameter of 10.604 Å. Its unit cell contains two inequivalent cation sites, Y1 at the 8a site and Y2 at the 24d site, and one type of O at the 48e site [2]. Yttrium oxide is an essential material in current technological applications due to the development of ceramic oxide purification processes, and also due to its excellent physicochemical characteristics such as its high refractive index ( $\sim 1.9$ ); high thermal conductivity in a

state of high purity; high melting point (2400 °C); high corrosion resistance; thermal stability; transparency from violet to infrared; high density (5.04 g/cm<sup>3</sup>); and high effective atomic number (36.7) [3–5]. The latter two features are required in X-ray scintillators that increase the number of interactions between high energy photons and the material involved [6].

To optimize yttrium's ceramic properties, high density ceramic bodies must be obtained. Several different yttria sintering methods have been employed to this end [3–10]. High-density  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramic has been obtained by long sintering periods [6], at temperatures of 2000 °C with no pressure application [7] or at 1500 °C under high pressure [8] and with addition of  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ , or  $\text{LiF}$ , to promote densification [9]. In addition, Kodo et al. [10] found that the sintering temperature required for  $\text{Y}_2\text{O}_3$  complete sample densification was reduced between 100 and 400 °C when doped with 1 mol% of the divalent cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$ .

Recently a new laser sintering method to produce bulk ceramics has been proposed. The authors have observed changes in the microstructure, structure, optics, and electric properties in laser

\*Corresponding author.

E-mail address: [rsilvafisica@gmail.com](mailto:rsilvafisica@gmail.com) (R.S.d. Silva).